ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

50. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFZIGSTER BAND

Mit 250 Textfiguren und 1 Tafel

(Abgeschlossen Juli—September 1928)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 28. Juli 1928.

Seite

Peter Pringsheim und **B. Rosen,** Über die Bandensysteme im Spektrum des J_3-Dampfes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1928) . . . 1

Lise Meitner, Das γ-Strahlenspektrum des Protactiniums und die Energie der γ-Strahlen bei α- und β-Strahlenumwandlungen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juni 1928) 15

F. London, Zur Quantenmechanik der homöopolaren Valenzchemie. (Eingegangen am 29. Mai 1928) 24

S. J. Wawilow, Zur Theorie der Löschung der Photolumineszenz in Uranylsalzlösungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1928) . . 52

M. Leontowitsch, Zur Theorie der löschenden Stöße zwischen den gelösten Molekülen in zähen Flüssigkeiten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juni 1928) 58

W. Gorsky, Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung Cu Au. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1928) 64

Ernst Lindberg, Röntgenspektroskopische Messungen der *M*-Serie der Elemente Uran bis Gadolinium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juni 1928) 82

William D. Harkins, Die Atomsynthese, die sich in Begleitung von Atomspaltung (Atomzertrümmerung) kundgibt, und die Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1928) 97

Willi M. Cohn, Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1928) 123

Leopold Infeld, Zum Problem einer einheitlichen Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation. (Eingegangen am 30. Mai 1928) 137

Harry Schmidt, Über das Auftreten von Eigenschwingungen bei erzwungenen Bewegungen eines linearen harmonischen Oszillators. (Eingegangen am 6. Juni 1928) 153

Notiz zu L. Wertenstein: Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp: Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B 160

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 20. August 1928.

M. Masima und **G. Sachs,** Mechanische Eigenschaften von Messingkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.) Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1928) 161

H. Boegehold und **M. Herzberger,** Zum allgemeinen Kosinussatz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1928) 187

Ernst Dussler, Eiseneinkristalle. IV. Mitteilung: Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1928) 195

H. Stumpen, Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten verschiedener Metalle und organischer Verbindungen im kurzwelligen Röntgengebiet. (Mitteilung aus dem Röntgeninstitut der Universität Bonn.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1928) 215

B. Trumpy, Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1928) 228

J. Frenkel, Anwendung der Pauli-Fermischen Elektronengastheorie auf das Problem der Kohäsionskräfte. (Eingegangen am 14. Juni 1928) 234

A. Hettich und **A. Schleede,** Beiträge zur Methodik der Kristallklassenbestimmung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1928) . . 249

A. Kneschke, Energieübertragung durch kompressible Flüssigkeiten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1928) 266

L. Myssowsky und **L. Tuwim,** Absorption in Blei, sekundäre Strahlen und Wellenlänge der Höhenstrahlung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1928) 273

B. N. Finkelstein, Über den Virialsatz in der Wellenmechanik. (Eingegangen am 14. Juni 1928) 293

Aurel Wintner, Berichtigung zu meinem Aufsatz: „Über das Streuungsgesetz des freien Gitters." (Eingegangen am 11. Juni 1928) 295

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 28. August 1928.

H. Siedentopf, Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern. Mit 15 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 12. Juni 1928) 297

Reinhold Fürth, Über Strahlungsschwankungen nach der Lichtquantenstatistik (Eingegangen am 19. Juni 1928) 310

E. Hulthén, Neuere Untersuchungen über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1928) 319

H. Tetrode, Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons. (Eingegangen am 19. Juni 1928) 336

R. de L. Kronig, Zur Deutung der Bandenspektren II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juni 1928) 347

Clemens Schaefer und **Carl Bormuth,** Über die kurzwellige ultrarote Absorption künstlichen und natürlichen Sylvins. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1928) 363

V. Kondratjew und **A. Leipunsky,** Rekombinationsleuchten der Halogene. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1928) 366

Seite

Maria Majewska, Über das Abklingen des Luftnachleuchtens. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1928) 372

S. J. Sokoloff, Schwingungen piezoelektrischer Quarzstäbe, hervorgerufen durch ein ungleichförmig verteiltes Feld. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1928) 385

Eckhart Vogt, Bemerkung zur Verbreiterung von Spektrallinien durch die Dampfdichte der absorbierenden Atome. (Eingegangen am 30. Juni 1928) 395

Herbert Handrek, Über die Differentialgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 22. Juni 1928) 397

V. Fischer, Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. (Eingegangen am 19. Juni 1928) 419

Ernst Reichenbächer, Die fünfdimensionale Relativitätstheorie und das komplexe Linienelement. (Eingegangen am 19. Juni 1928) 425

Harald Perlitz, Zur Frage der Struktur von Tl-α und Tl-β. (Eingegangen am 18. Juni 1928) 433

J. Weiler, Die magnetooptische Bestimmung der Intensitäten der beiden ersten Glieder der Kaliumhauptserie und der Dampfdrucke des Kaliums. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 16. Juni 1928) 436

F. I. G. Rawlins, Ist das Molekül des gasförmigen Chlorwasserstoffs polar oder nichtpolar? (Eine Erwiderung an V. Kondratjew.) (Eingegangen am 30. Mai 1928) 440

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. September 1928.

Manne Siegbahn, Sekundäre Normale von Röntgenwellenlängen. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 2. Juli 1928) 443

Alfred Schulze, Die Magnetostriktion. I. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 36 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1928) 448

Otto Stelling, Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren. VII. Allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate. (Zugleich Bemerkungen zu einer Arbeit von Aoyama, Kimura und Nishina.) Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 14. Juni 1928) 506

K. Fajans, Über die Änderung der Röntgenabsorptionsspektren in Kristallgittern. (Eingegangen am 18. Juli 1928) 531

William D. Harkins und **Clarence E. Broeker †,** Die erste Trennung der Chlor-Isotopen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1928) 537

Guido Beck, Über die Systematik der Isotopen. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1928) 548

L. Strum, Massendefekt und charakteristische Kerngrößen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juni 1928) 555

W. de Groot, Die Absorption der Quecksilberlinie 1941,5 Å in der positiven Säule und die optische Konzentrationsbestimmung von Hg-Ionen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1928) 559

Seite

Allan C. G. Mitchell, Entropie des Elektronengases auf Grund der Fermischen Statistik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1928) 570

Hans Schiller, Über die Natur der dielektrischen Verluste. (Vorläufige Erwiderung auf die Entgegnung von A. Joffé.) (Eingegangen am 27. Juni 1928) 577

Berichtigung zu der Arbeit von O. Oldenberg: „Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz“ 580

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 14. September 1928.

H. Beutler, Stöße zweiter Art bei Molekülen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1928) 581

J. L. Snoek jun. und **L. S. Ornstein,** Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1928) 600

E. Hiedemann, Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon. (Eingegangen am 24. Juli 1928) 609

E. Hiedemann, Über den Träger des Bandenspektrums des Wasserstoffs. (Eingegangen am 24. Juli 1928) 618

Otto Stelling, Über das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum von Kalium in verschiedenen Verbindungen. (Eingegangen am 29. Juni 1928) 626

W. Gordon, Der Strom der Diracschen Elektronentheorie. (Eingegangen am 3. Juli 1928) 630

J. Gingold, Über die Elektrizitätsleitung im festen NaCl bei Zimmertemperatur. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1928) 633

Felix Joachim v. Wisniewski, Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. (Eingegangen am 5. Juli 1928) 644

A. E. van Arkel, Über die Polarisation der Ionen in Kristallgittern. (Eingegangen am 11. Juli 1928) 648

S. Mrozowski, Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1928) 657

J. Franck und **G. E. Gibson,** Notiz über die Auslöschung der *D*-Linien in Flammen durch Chlorzusatz. (Eingegangen am 7. Juli 1928) 691

G. E. Gibson, Der Isotopeneffekt bei Jodmonochloridbanden in der Nähe der Konvergenz. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1928) . . . 692

Tokio Takeuchi, Untersuchungen über die Lichtquantentheorie. (Eingegangen am 6. Juli 1928) 697

W. Prokofjew, Untersuchungen über die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Br-Dampf. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1928) 701

W. Gremmer, Ergänzungen zu den Spektren des Neons, Argons und Kryptons. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 9. Juli 1928) 716

G. v. Gleich, Zur Physik der Schaubilder. (Eingegangen am 9. Juli 1928) . . 725

Friedrich Gross, Über das Verhalten von Wismutschichten im Magnetfeld. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 1. Juli 1928) 740

Seite

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 19. September 1928.

Peter Pringsheim und **B. Rosen**, Über den Ramaneffekt. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1928) 741

P. Lasareff, Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alters auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges. (Eingegangen am 23. Juli 1928) 756

H. Beuthe, Weitere röntgenspektroskopische Messungen in der *L*- und *M*-Serie des Rheniums. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928) 762

Gr. Landsberg und **L. Mandelstam**, Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1928) 769

C. E. Bleeker, Das Ramansche Phänomen an Xylol. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1928) 781

S. Pieńkowski, Über das Anklingen der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928) 787

G. v. Salis, Beitrag zum Intensitätsverlauf der Höhenstrahlung. Beobachtungen im Jungfraugebiet 1927. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1928) 793

Axel Corlin, Statistische Behandlung der Höhenstrahlungsmessungen. (Mitteilung aus dem Astronomischen Observatorium Lund.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1928) 808

Snehamoy Datta und **Sureshchandra Sen**, Über eine neue Methode, die Ionisationsspannung der Elemente zu bestimmen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1928) 849

A. Filippov, Untersuchungen über die ultraviolette Fluoreszenz des JBr-Dampfes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928) 861

Wilhelm Anderson, Die „Entartung" des Elektronengases im Innern einiger Sterne. (Eingegangen am 15. Juli 1928) 874

Autorenregister 878

Register zu Band 46 bis 50 881

Über die Bandensysteme im Spektrum des J_2-Dampfes.

Von **Peter Pringsheim** und **B. Rosen** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Juni 1928.)

Ein neues Absorptionsbandensystem des Joddampfes, das nur bei Temperaturen oberhalb von 500° zu beobachten ist, wird beschrieben und sein Kantenschema aufgestellt. Auch im Ultrarot werden bei hohen Temperaturen eine Anzahl neuer Banden gefunden. Durch Kombination der neuen mit allen sonst schon bekannten Banden des J_2 wird der Versuch gemacht, ein Schema für die verschiedenen Elektronenanregungsterme des Jodmoleküls zu gewinnen.

Bei Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Fluoreszenzspektra des J_2-Dampfes, die Herr Wychodil auf unsere Veranlassung durchführte, wurde ein neues, durch die Hg-Linie 2536,7 Å erregtes Resonanzspektrum beobachtet, dessen Schrittweite merklich von der aller bisher im Sichtbaren und Ultraviolett bekannten Joddampfresonanzspektren abwich und das nur bei Temperaturen oberhalb von 500° C erhalten werden konnte. Dadurch wurden wir — wie bereits in einer vorläufigen Zuschrift an die Naturwissenschaften mitgeteilt* — veranlaßt, im gleichen Spektralgebiet und unter analogen Versuchsbedingungen auch nach einem Absorptionsbandensystem zu suchen.

Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe mit Quarzfenster**, deren große Intensität es uns ermöglichte, auch im weiteren Ultraviolett in wenigen Minuten gut exponierte Spektrogramme zu erhalten; die für die Aufnahmen dienenden Agfa-Extrarapidplatten waren für den kurzwelligsten Teil des Spektrums nach dem Verfahren von Jeantet und Ducleau*** mit Öl sensibilisiert; die weitaus günstigsten Resultate haben wir dabei mit dem auch von V. Henri empfohlenen Transformatoröl T 87 der Stern Ltd. London erzielt, von dem uns diese Gesellschaft eine größere Probe in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hat. Tatsächlich war bei Verwendung dieses Sensibilisators die kurzwellige Grenze der erhaltenen Spektren lediglich durch die Lichtabsorption in dem Quarzspektrographen bedingt****. Der Joddampf befand sich in

---

* Naturwissenschaften **16**, 131, 1928.

** Herrn Kronenberger, der die von ihm für andere Zwecke konstruierte Lampe uns zeitweise zur Verfügung stellte, möchten wir auch an dieser Stelle danken.

*** J. Jeantet und P. Ducleau, Journ. de phys. et le Radium **2**, 156, 1921.

**** Die Aluminiumlinien 1854 und 1862 Å wurden von den Platten noch mit guter Intensität registriert.

einer Quarzkugel von 6 cm Durchmesser, die in einem längeren Ansatzrohr einige Jodkristalle enthielt. Da die Absorptionskugel und das Ansatzrohr durch getrennte Öfen geheizt wurden, konnten Druck und Temperatur in der Kugel unabhängig variiert werden.

Wie eine Reihe von Aufnahmen bei konstantem Druck und wachsender Temperatur zeigte, trat auch das gesuchte neue Absorptionsspektrum nur bei Temperaturen oberhalb 500° mit merklicher Intensität auf, selbst bei einem Druck von einer Atmosphäre, während unter dem gleichen Druck das Gefäß im Gebiet der sichtbaren Banden bei 200° vollkommen undurchlässig war; die Intensität des neuen Spektrums wächst bei immer konstant gehaltenem Druck weiterhin sehr stark mit zunehmender Erhitzung, und zwar bis zur höchsten von uns erreichten Temperatur (800°).

Vermutlich ist das von uns untersuchte Spektrum identisch mit demjenigen, dessen Existenz in Emission Herr Fruth* gelegentlich anderer Beobachtung erwähnt; Fruth gibt nur die allgemeine Lage eines sehr linienreichen Systems an, das in der Gegend zwischen 2567 und 2230 Å liegt. Dies stimmt mit unseren Messungen in Absorption überein. Alle von uns in diesem Gebiet gemessenen Kanten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Wegen Übereinandergreifens der Banden hat eine Intensitätsangabe wenig Zweck.

Die schrittweise Entwicklung des Spektrums von Ultraviolett nach den längeren Wellen bei allmählicher Erhöhung des Druckes zeigt deutlich, daß alle von uns in dieser Gegend gemessenen Banden einem einzigen Bandensystem angehören. Die Einordnung dieser Banden in ein Kantenschema ist jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, hauptsächlich wegen der sehr unübersichtlichen Anordnung der Kanten im mittleren Gebiet und wegen des häufigen Übereinandergreifens der Kanten. Nur zwei lange Kantenfolgen ergeben sich ganz eindeutig durch das bloße Aussehen und durch die Messung als zusammengehörige Serien — eine am äußersten kurzwelligen Ende des Systems, die andere am langwelligen Ende. Die ausgezeichnete Stellung dieser Serien läßt nur die eine Deutung zu, die erste ist die Serie $n = 0$, die andere $n' = 0$**. Wie es in den Bandenspektren gewöhnlich vorkommt, erscheint bei allmählicher Erhöhung des Druckes (zunächst bei Drucken von der Größenordnung 10 mm) die Serie $n = 0$ im äußersten Ultraviolett. Ihre letzten kurzwelligsten Banden heben sich sehr schwach auf einem anscheinend kontinuierlichen

* H. F. Fruth, Phys. Rev. (2) **31**, 614, 1928.

** Wir bezeichnen mit n die Kernschwingungsfrequenz des unteren, mit n' die des oberen Elektronenerregungszustandes.

Tabelle 1. Wellenzahlen der Kanten des neuen Bandensystems.

n	n'		n	n'		n	n'		n	n'	
0	86	47 901	0	13	42 808	2	35	44 170	3	3	41 835
	84	756		12	746		34	104		2	770
	83	688		11	669		33	028		1	699
	82	620		10	596		31	43 880		0	630
	81	548		8	459		30	825			
	80	487		7	383		28	676	4	42	44 479
	79	419		5	251		27	615		41	410
	78	351		4	179		26	536		37	128
	77	281		3	109		25	470		34	43 919
	76	219		2	042		24	405		33	852
	75	146		1	41 970		23	330		32	778
	74	079					20	113		29	568
	73	000	1	50	45 317		17	42 905		24	220
	72	46 941		46	034		16	841		22	081
	71	877		45	44 950		15	775		17	42 731
	70	800		43	821		14	697		12	380
	69	730		42	750		13	630		10	242
	68	662		41	671		11	488		8	099
	67	599		40	602		10	418		6	11 965
	66	522		39	547		9	345		5	888
	65	449		36	327		8	278		3	750
	64	390		35	251		7	212		2	675
	63	311		34	194		6	145		0	542
	62	241		31	43 982		5	070			
	61	170		30	901		2	41 864	5	33	43 762
	60	095		24	492		1	792		30	552
	59	021		23	426		0	722		26	275
	58	45 955		22	350					25	198
	57	891		21	282	3	56	45 555		24	130
	56	824		20	211		55	485		22	42 988
	55	755		17	000		48	44 990		18	710
	54	690		15	42 864		46	856		17	640
	53	620		14	791		44	717		16	572
	51	472		13	721		41	500		15	499
	50	410		12	654		39	359		12	283
	49	343		11	580		38	288		8	011
	48	258		10	511		36	150		7	41 940
	47	185		9	442		33	43 943		4	741
	46	134		7	294		31	800		3	660
	45	064		6	229		30	728		2	591
	43	44 908		5	161		28	591		1	522
	41	774		4	091		27	522		0	440
	39	627		3	021		25	379			
	36	423		0	41 808		24	311	6	29	43 389
	33	215					20	031		26	179
	31	066	2	53	45 431		15	42 682		21	42 830
	25	43 648		51	284		14	605		18	617
	24	584		50	222		13	537		17	551
	23	505		47	013		11	395		9	41 991
	22	446		41	44 580		10	334		6	782
	21	362		40	522		9	262		5	711
	19	234		39	455		8	191		3	571
	15	42 951		38	379		4	41 911		2	500

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

n	n'		n	n'		n	n'		n	n'	
6	0	41 358	12	3	41 030	19	3	40 392	40	0	38 318
				1	40 890		1	262	41		228
7*	2	41 416		0	820		0	184	42		142
	1	333							43		052
	0	272	13	3	40 948	20	3	40 317	44		37 965
				2	860		0	095	45		871
8	4	41 465		1	799	21	0	40 002	46		784
	3	382		0	735	22		39 910	47		700
	1	251				23		815	48		608
			14	4	40 929	24		742	49		523
9	3	41 299		2	776	25		646	50		428
	2	231		1	710	26		552	51		328
	1	162		0	634	27		475	52		248
	0	081				28		380	53		162
			15	1	40 613	29		300	54		061
10	3	41 205		0	550	30		208	55		36 979
	2	141				31		116	56		890
	0	002	16	1	40 530	32		024	57		810
						33		38 935	58		717
11	4	41 191	17	3	40 568	34		852	59		625
	2	057		1	441	35		761	60		534
	1	40 973		0	372	36		673	61		457
	0	916				37		578	62		363
			18	2	40 421	38		496	63		287
12	4	41 105		1	359	39		410	64		190

Hintergrund ab; die Serie dürfte somit am kurzwelligen Ende in kontinuierliche Absorption übergehen. Bei Erhöhung des Druckes kommen sukzessive die sehr unübersichtlich angeordneten Banden im Gebiet von 2200 bis 2500 Å heraus, und schließlich bei Drucken von ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre erscheint als langwelliger Ausläufer des Systems die oben erwähnte zweite lange Serie, die wir als Serie $n' = 0$ bezeichneten. Mit Hilfe der beiden langen Serien lassen sich alle gemessenen Banden in das Schema der Tabelle 2 einordnen und durch die Gleichung

$$\nu = 41\,900 + 70\,n' - 90\,n$$

darstellen.

Diese Einordnung ist in mehrfacher Hinsicht überraschend:

1. Der Intensitätsgang sowie die oben beschriebene Entwicklung des Spektrums bei Druckerhöhung sind ganz typisch für Systeme, in welchen sich die Kernschwingungsfrequenz beim Übergang vom ersten zum zweiten Elektronenzustand sehr stark vermindert. Hier ist aber diese Änderung ($\Delta\nu = 90\,\mathrm{cm}^{-1}$ im einen und $\Delta\nu = 70\,\mathrm{cm}^{-1}$ im anderen Zustand) nicht

* Die Serie $n = 7$ fällt von $n' = 9$ mit der Serie $n = 0$ zusammen, ebenso $n = 8$ mit $n = 1$ usw.

beträchtlich. Solche Spektra zeigen in der Regel nicht die hier vorhandene stark hervortretende Entwicklung der Serien $n = 0$ und $n' = 0$, sondern statt dessen ein Vorherrschen der Banden für die n wenig verschieden von n' ist, was in der Tabelle 2 durch das Auftreten der hier gerade fehlenden Glieder in der Umgebung der Diagonalen zum Ausdruck käme.

2. Die Resonanzserie, die von Herrn Wychodil mit der Linie 2537 Å erregt wurde, zeigt einen genau doppelt so großen Gang ($\Delta\nu = 180\,\mathrm{cm}^{-1}$), wie es nach dem Schema zu erwarten ist. Durch Vergleich der Platten konnte man feststellen, daß durch eine kleine Verschiebung in der Skale der Wellenlängen jede zweite Kante der langwelligen Serie ($n' = 0$) mit einer Linie des Resonanzspektrums zusammenfällt. Zwischen den Linien des Resonanzspektrums ist aber keine Spur von Linien zu sehen. Die hier vertretene Deutung würde die Vermutung nahelegen, daß im Resonanzspektrum jede zweite Linie ausfällt. Resonanzserien mit alternierenden Intensitäten sind zwar bekannt (z. B. in dem sichtbaren Spektrum des Jods sind solche Serien von Dymond* beobachtet), in keinem Falle aber ist ein vollständiges Fehlen der zwischenliegenden Linien bisher so durchgehend beobachtet worden, zumal bei Drucken von über 100 mm.

3. Das Ausgangsniveau unserer Absorptionsbanden muß, worauf nachher noch einzugehen sein wird, energetisch zwischen dem Normalniveau des unerregten Jodmoleküls (Kernschwingungsfrequenz $214\,\mathrm{cm}^{-1}$) und dem durch Absorption des sichtbaren Bandensystems erreichten Niveau (Kernschwingungsfrequenz $126\,\mathrm{cm}^{-1}$) liegen; die Kernschwingungsfrequenz $90\,\mathrm{cm}^{-1}$ für das Zwischenniveau ist zunächst überraschend, doch findet man einen derartigen Gang der Kernschwingungsfrequenz beim Übergang zwischen aufeinanderfolgenden Elektronenniveaus auch sonst**.

4. In dem weiter beschriebenen Spektrum im Ultrarot sind Andeutungen vorhanden, daß es ein Elektronenniveau gibt, dessen Kernschwingungsfrequenz ebenfalls den doppelten Wert (etwa $180\,\mathrm{cm}^{-1}$) hat. Falls die Andeutungen richtig sind, sollte dieses Niveau identisch mit dem Ausgangsniveau unseres Systems sein.

Alle diese vier Einwände gegen die vorgeschlagene Anordnung werden mit einem Schlage entkräftet, falls man annimmt, daß die langwellige Bandenfolge in Wirklichkeit aus zwei ineinandergeschachtelten Bandenserien besteht, die nur zufällig so gegeneinander verschoben sind, daß sie

---

* E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.

** Z. B. im Spektrum des Wasserstoffs: G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927. Vgl. hierzu auch die Angabe über die Bindung auf S. 7.

den Eindruck einer einzigen Bandenfolge erwecken. Am roten Ende der Bandensysteme sind solche zusammengesetzte Serien bei einer Klasse von Bandenspektren eher die Regel als die Ausnahme (z. B. sichtbare Jod-

Tabelle 2.

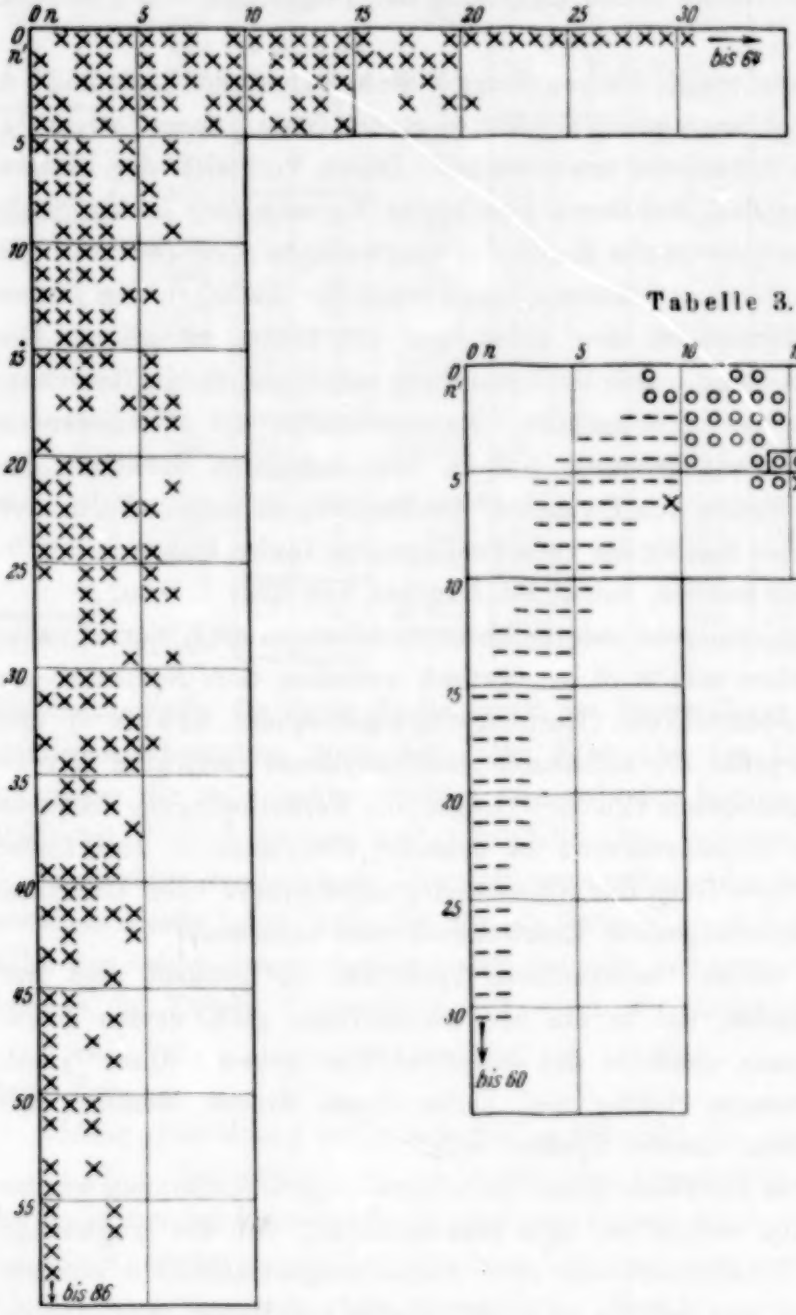
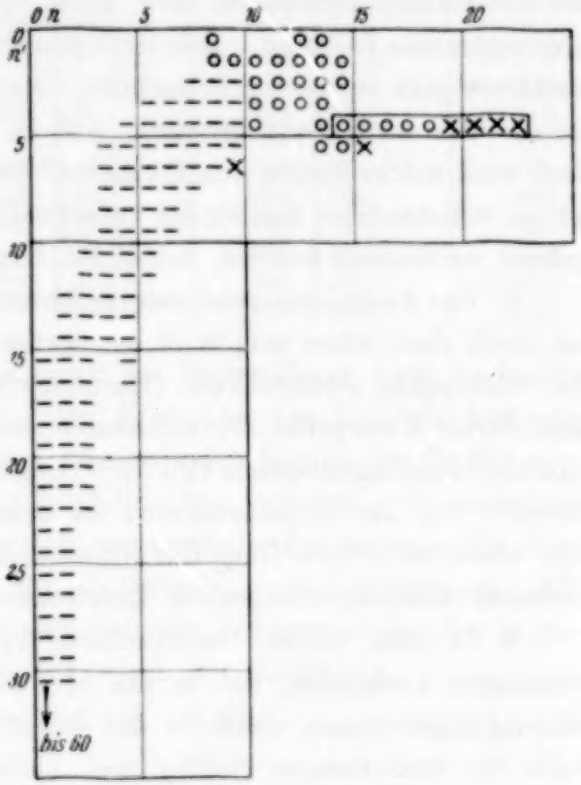


Tabelle 3.



banden, S_2, Se_2, Te_2). Durch Vertauschung der Kolonnen läßt sich das Schema der Tabelle 2 formal leicht in diesem Sinne umändern: es wäre bloß die neue Reihenfolge $m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ aus den jetzigen

$n = 0, 2, 4, 6, 1, 3, 5 \ldots$ bilden und die n' für die einzelnen Serien entsprechend zu verschieben, für den langwelligsten Teil des Spektrums aber ist eine solche Umdeutung nicht zulässig, denn falls man nur jede zweite Bande in der langen Serie, die nach Tabelle 2 mit $n' = 0$ bezeichnet wurde, im neuen Schema der Serie $m' = 0$ zuordnet, so geraten dabei die übrigbleibenden Banden nicht in die Serie $m' = 1$ (was allein noch denkbar wäre), sondern sie müßten in die Serie $m' = 4$ eingereiht werden, die so gegenüber den Serien $m' = 1, 2, 3, 5$ in ganz widersinniger Weise ausgezeichnet wäre. Um dies zu vermeiden, sind wir vorläufig gezwungen, die Einordnung der Tabelle 2 als die allein mögliche beizubehalten *.

In der Gleichung für das Kantensystem, die auf S. 4 angegeben wurde, ist das Fehlen der quadratischen Glieder in n und n' bemerkenswert. Obwohl die zwei langen Serien aus ungewöhnlich vielen Gliedern bestehen, läßt sich ein Gang in den Abständen zwischen aufeinanderfolgenden Banden nicht feststellen, d. h. sowohl im Anfangs- wie im Endzustand des diesen Banden entsprechenden Überganges muß die Bindung zwischen Atomkernen im Molekül eine nahezu rein harmonische sein. Diese Niveaus besitzen also ganz andere Eigenschaften als die für das sichtbare Bandensystem maßgebenden, und damit mag denn auch das unter 3. auf S. 5 Angeführte zusammenhängen.

Ultrarotes Spektrum. Die bereits erwähnte Annahme bezüglich der Lage des Energieniveaus, von dem das neue Absorptionsbandensystem ausgeht (vgl. auch Fig. 1), hat uns veranlaßt, auch im Ultrarot bei höheren Temperaturen nach einem neuen Spektrum zu suchen. Zu diesem Zwecke wurde sowohl die photographische Methode benutzt (Dizyaninplatten der Eastman Kodak Gesellschaft und Entschleierungsmethode nach Millochau **, welche beide ungefähr bis 10000 Å vorzudringen gestatten) als auch eine Ultrarot-Apparatur, bestehend aus Rubensschem Quarzspektrometer und Radiomikrometer, die uns liebenswürdigerweise von Prof. Hettner überlassen wurden. Es ergab sich, daß im Gebiet zwischen 1 und 8 μ (die Grenze, welche wir mit unserer Apparatur nicht überschreiten konnten) bei Temperaturen unter 800° keine merkliche Absorption stattfindet, auch dann nicht, wenn wir den Druck auf 1 Atm. erhöhten.

---

* Allerdings stellt auch unsere Anordnung mit 65 Gliedern in der Serie $n' = 0$ und nur mehr 19 Gliedern in der nächstbenachbarten Serie einen sehr extremen Fall einer Intensitätsverteilung dar, die aber doch in weniger ausgeprägter Form sich in vielen anderen Bandensystemen wiederfindet, nämlich in denjenigen, in denen bei der Erregung die Bindung stark gelockert wird.

** G. Millochau, C. R. **144**, 725, 1907.

Dagegen konnten wir in Ergänzung der Arbeit von Nakamura* eine bemerkenswerte Fortsetzung des grün-roten Bandensystems am äußersten langwelligen Ende beobachten, die die Vermutung nahelegt, daß es sich im Gebiet um 8000 Å um das Hinzukommen eines neuen Bandensystems handelt. Das Kantenschema in Tabelle 3 zeigt alle bisher bekannten Banden von 5000 Å bis ins Ultrarot. Mit Strichen sind die von Mecke** analysierten Banden bezeichnet, mit Kreisen die von Nakamura beobachteten; die neu von uns gemessenen Banden sind mit Kreuzen angedeutet. Man sieht, daß alle diese Banden sich in das zuerst von Mecke angegebene Kantenschema einordnen lassen. Obwohl die von Mecke angegebene Formel die neuen von Nakamura und von uns gemessenen Banden nicht allzu genau darstellt, wäre diese Unstimmigkeit wohl ausreichend durch die Ungenauigkeit der Messung der ziemlich diffusen Banden zu erklären. Die Intensitätsverhältnisse erwecken aber Bedenken gegen die Zuordnung aller neuen Banden zum selben System; denn während im Rot noch die, ihrem Aussehen nach zusammengehörenden, Banden den Serien $n =$ const angehören, ist an der Grenze des Ultrarots nur noch eine stark ausgeprägte Bandenfolge vorhanden, und dies sollte nach der Meckeschen Anordnung die Serie $n' = 4$ sein, die auf dem Schema umrahmt ist. Auch hier ist wieder das ausgezeichnete Hervortreten einer einzelnen Serie mit relativ hoher Ordnungsnummer sehr unwahrscheinlich, und so wird man zu der Vermutung geführt, daß es sich tatsächlich um eine Bandenfolge handelt, die einem neuen Bandensystem angehört; sollte diese Annahme sich als nicht haltbar erweisen, so wäre die angegebene ungewöhnliche Intensitätsverteilung wohl wert, daß man ihre Untersuchungen weiter verfolgt. Die Wellenzahlen der Banden dieser Serie sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Wellenzahlen der stärksten Banden im äußersten Rot.

13217	12639	12088
13032	12460	11911
12837	12271	11737

Die erwähnte Vermutung wird indirekt noch durch eine andere Tatsache bekräftigt. Es ist Oldenberg*** vor kurzem gelungen, die von der

* G. Nakamura, Mem. Coll. Soc. Kyoto. Imp. Univ. (A) **9**, 315, 1926. Ein von Nakamura bei Temperaturen unter 150° beobachtetes neues Bandensystem im Ultrarot (bei 7000 bis 8000 Å) konnten wir niemals erhalten.

** R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

*** P. Oldenberg, ZS. f. Phys. **45**, 451, 1927.

grünen Hg-Linie 5461 Å im Joddampf erregte Resonanzserie, die nach den Beobachtungen von Wood aus 27 Gliedern bestand, durch Verwendung sensibilisierter Platten noch weiter nach großen Wellenlängen zu verfolgen. Dabei zeigte es sich, daß sich zwischen den ultraroten Gliedern der Serie (gerade in dem Gebiet, wo die neuen Banden der Tabelle 3 liegen) noch ziemlich starke Linien, die sich nicht einordnen ließen, befinden. Die Annahme von Oldenberg, es seien dies Glieder der Serien, die vom äußeren Teil der grünen oder von den gelben Hg-Linien erregt werden, besitzt wenig Wahrscheinlichkeit, da schon die ersten Glieder dieser Serien relativ schwach sind und da Warfield*, der die „gelben" Serien einer genauen Analyse unterzogen hat, sie nur bis zum 11. Gliede ausmessen konnte, obwohl seine photographische Methode noch weiter nach Rot empfindlich gewesen wäre. Die Möglichkeit scheint nicht ausgeschlossen, daß es sich bei den starken Zwischengliedern um Übergänge zu den Banden eines anderen Elektronenzustandes des J_2-Moleküls handelt.

Oldenbergsche Ultraviolettbanden. Eine ähnliche Überlegung ist auch für die ultravioletten Resonanzserien anwendbar. Oldenberg** hat gezeigt, daß unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Linie sich an die Resonanzserien im Ultraviolett ungefähr bei 2050 Å stets eine lange Folge von noch nicht genau analysierten Banden anschließt, die schon früher von McLennan*** beobachtet worden sind. Bei dieser Wellenlänge liegt aber gerade die kurzwellige Grenze unseres neuen Bandensystems. Ob hier ein Zusammenhang vorhanden ist, darüber sollen hier im Institut in Angriff genommene Untersuchungen Aufschluß geben.

Termdarstellung der Banden. Obwohl die Möglichkeit, daß es sich bei dem neuen Bandensystem um ein Absorptionsspektrum einer bei höheren Temperaturen sich bildenden Jodverbindung handelt, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist, hat sie doch sehr geringe Wahrscheinlichkeit; wir haben unsere Beobachtungen mit einer Anzahl verschiedener frisch beschickter Quarzgefäße wiederholt, eins von ihnen wurde ganz besonders sorgfältig gereinigt und gefüllt, ein Unterschied wurde nicht festgestellt. Jedenfalls sind es nicht die Hg-Jodide, an welche man zuerst denken würde, denn die Gefäße waren beim Evakuieren und Abschmelzen von der Pumpe durch Kaliumfallen getrennt, und Terenin****,

* C. N. Warfield, Phys. Rev. **31**, 39, 1928.
** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1 1923.
*** J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289, 1911; **91**, 23, 1914.
**** A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

der diese Verbindungen vor kurzem untersucht hat, hat keine ähnlichen Banden gefunden. Gegen die Annahme von Verunreinigung als Träger des Spektrums spricht auch die Tatsache, daß Fruth* in Emission unter ganz anderen Versuchsbedingungen ein Spektrum beobachtet hat, das mit dem unseren fast sicher identisch ist. Überhaupt könnte es sich, da die Intensität der Banden bei konstantem Dampfdruck mit wachsender Temperatur stark zunimmt, nur um eine endotherme Verbindung handeln. Wir glauben also annehmen zu können, daß dies Spektrum sicher dem zweiatomigen Jod zuzuschreiben ist.

Als Ausgangsniveau bei der Absorption kommt nur ein Niveau in Frage, das zwischen dem normalen und dem für die sichtbaren Banden als Endniveau dienenden liegt. Das folgt aus dem Umstande, daß das Spektrum mit merklicher Intensität nur bei höheren Temperaturen auftritt; nur bei diesen Temperaturen ist die Zahl der Moleküle auf einem solchen Niveau ausreichend.

Keine Tatsache spricht gegen die Annahme, daß der Endzustand der neuen Banden derselbe ist wie bei den Oldenbergschen Ultraviolettbanden, wir werden weiter zeigen, daß dies sogar indirekt bestätigt werden kann. Unter Zugrundelegung dieser Annahme ist das Schema der Elektronenübergänge in der Fig. 1 gezeichnet**.

Auf diesem Schema sind rechts die Energien der entsprechenden Übergänge mit Pfeilen dargestellt, oberhalb eines jeden Elektronenniveaus sind einige Kernschwingungsniveaus angedeutet, die daneben stehenden Zahlen geben die Energiedifferenzen zwischen benachbarten Niveaus (d. h. die Kernschwingungsfrequenzen). Die für die Niveaus A und C charakteristischen Werte ($A \rightarrow C$ entspricht den Absorptionsbanden des sichtbaren Systems) sind durch die vollständige Analyse von Mecke*** gut bekannt.

---

* H. F. Fruth, Phys. Rev. **31**, 614, 1928.

** Einen Versuch der Herren Bhatnagar, Shrivostava, Mathur und Sharma (Phil. Mag. **5**, 1226, 1928), ein Termschema für das J_2-Molekül aus ihren Teslalumineszenzaufnahmen zu konstruieren, brauchen wir nicht weiter zu diskutieren, da nach unserer Ansicht die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen ihren Messungen und Gleichungen ebensoviel zu wünschen läßt, wie die sie leitenden theoretischen Vorstellungen. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß nach diesem Schema die Emission der bekannten Woodschen Resonanzserien das Molekül nicht in seinen Normalzustand, sondern in einen angeregten Zustand mit der Anregungsenergie 0,94 Volt überführen soll, obwohl diese Resonanzserien schon längst eindeutig in das normale Absorptionsspektrum des unerregten J_2-Dampfes eingeordnet sind.

*** R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

Der Wert 54000 cm^{-1} für den Übergang von A_0 zu den höchsten Kernschwingungsfrequenzen des Niveaus D ist nach der Angabe von Oldenberg* berechnet, unter der Annahme, daß die kurzwelligsten von ihm erhaltenen Resonanzlinien tatsächlich nahe dem kurzwelligen Ende dieses Bandensystems liegen; da es jedoch durchaus möglich ist, daß die Banden sich in Wahrheit noch weiter in das Gebiet erstrecken, das wegen

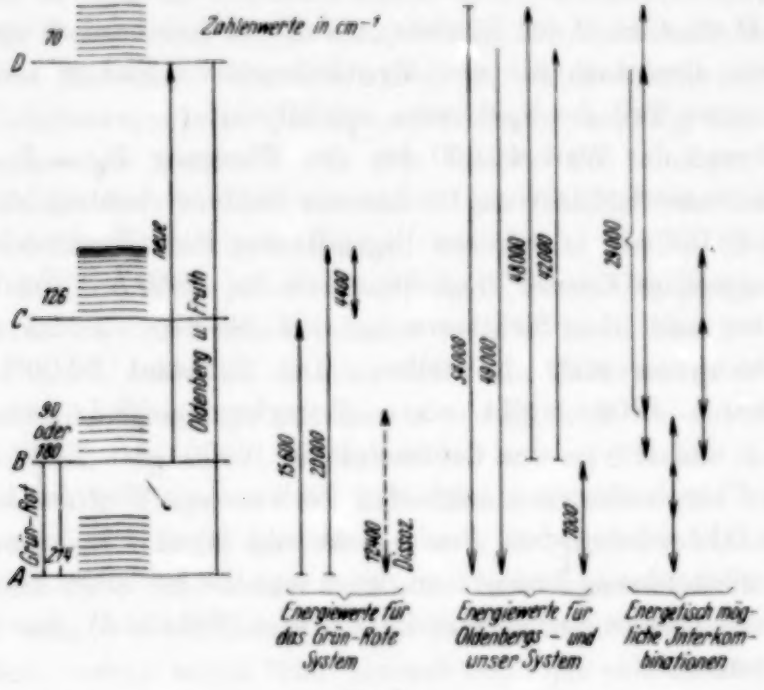


Fig. 1.

der Absorption in der Luft und im Quarz nicht auf der photographischen Platte registriert wird, bedeutet der angegebene Wert nur eine untere Grenze.

Der Wert 49000 cm^{-1} für den Übergang von A_0 zu D_0 ist dadurch festgelegt, daß im Gebiet bis zu 2224 Å (also zum Teil in demselben Gebiet, wo wir in Absorption eine Bandenfolge mit dem Bandenabstand 70 cm^{-1} beobachtet haben) von Fruth in Emission Banden gemessen wurden, die den Abstand von etwa 210 cm^{-1} haben und die somit Übergängen zu dem Normalzustand des unerregten Moleküls entsprechen. Die von Fruth aufgefundene Ausbildung einer ausgezeichneten Serie läßt in diesem Spektralbereich nur die eine Deutung zu, daß es sich um die Serie $n' = 0$ handelt. Aus dem Gange der Frequenzdifferenzen in dieser Bandenfolge kann man entnehmen, daß die kurzwelligste der von Fruth

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923.

gemessenen Banden Übergängen zum etwa fünften Kernschwingungsniveau des Normalzustandes entspricht; demgemäß läßt sich die letzte Bande dieser Serie zu 2005 Å berechnen. Die geringen Intensitäten, die schon die letzten von Fruth gemessenen Banden besitzen, sowie das vollständige Fehlen der weiteren von uns noch vermuteten vier oder fünf Glieder erklärt sich dadurch, daß, angesichts des Verhältnisses der Kernschwingungsfrequenzen in den beiden Zuständen, die Übergänge von $n = 0$ des Niveaus D zu $n = 0$ des Niveaus A wenig wahrscheinlich sind. Überdies waren aber auch die von Fruth benutzten Platten nicht für den kurzwelligsten Teil des Spektrums sensibilisiert.

Während der Wert 42 000 für den Übergang $B_0 \rightarrow D_0$ sich ohne weiteres aus unserer Gleichung für das neue Bandensystem ergibt, entspricht der Wert 48 000 cm^{-1} der kurzwelligen Grenze dieses Systems bei 2050 Å. Seine langwellige Grenze liegt praktisch bei 2850 Å, jedenfalls kann man weiter nach dem Spektrum zu auch bei einem Druck von 3 Atm. keine Absorption mehr feststellen. Die Differenz 54 000 — 48 000 bzw. 4900 — 4200 ergibt einen Energieunterschied zwischen den Niveaus A und B von der Größenordnung 6000 bzw. 7000. Die annähernde Übereinstimmung zeigt, daß die Annahme über das kurzwellige Ende der Oldenbergschen Bande nicht sehr falsch sein kann. Zu derselben Größenordnung kommt man, wenn man die bei hohen Temperaturen neu hinzukommende Bandenfolge im Ultrarot (Tabelle 4) dem Übergang $B \rightarrow C$ zuschreibt.

Das Schema der Elektronenübergänge zeigt, daß, falls der Übergang C zu D überhaupt möglich ist, die langwellige Grenze des entsprechenden Systems bei 29 000 cm^{-1} = 3450 Å liegen sollte. Tatsächlich befindet sich bei 3460 Å die langwellige Grenze einer gut bekannten Bande, die schon öfter, zuletzt von Oldenberg*, eingehend untersucht wurde. Allerdings erklärt unser Schema nicht die Schärfe dieser Bandengrenze noch ihr sehr merkwürdiges Verhalten bei Druckerhöhung (sie ist nämlich kontinuierlich bei kleinen Drucken und wird diskontinuierlich bei Vergrößerung des Joddampfdruckes oder bei Zumischung von Fremdgasen), doch scheint es möglich, daß das Zusammenfallen ihrer Grenze mit der Grenze eines nach dem Schema erlaubten Systems mehr als einen Zufall bedeutet.

Für eine Zuordnung der einzelnen Bandensysteme des Jodspektrums zu bestimmten Elektronenübergängen reichen die im vorausgehenden zu-

---

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924.

sammengestellten Daten, die alles bis jetzt überhaupt darüber Bekannte enthalten, bei weitem nicht aus. Eine Ausdehnung der Überlegungen, die Mulliken, Birge und Mecke für heteropolare Verbindungen von Atomen der ersten Horizontalreihe im periodischen System (NO, CO usw.) angewendet haben und die im wesentlichen darauf hinausliefen, die Zahl der außerhalb der geschlossenen Atomschalen (d. h. bei den leichtesten Atomen der *K*-Schalen) liegenden Elektronen festzustellen und für diese eine analoge Gruppierung anzunehmen, wie sie für Atome mit der gleichen Zahl äußerer Elektronen charakteristisch ist, auf Moleküle mit so zahlreichen Elektronen, wie sie das J_2 besitzt, kann vorläufig kaum als berechtigt angesehen werden*. In den Banden des einzigen Systems, dessen Feinstruktur bereits untersucht ist (nämlich der sichtbaren Banden), ist kein *Q*-Zweig vorhanden, und daraus konnte Mulliken** schließen, daß ihre Absorption bzw. Emission durch Übergänge zwischen zwei *S*- bzw. zwei *P*-Termen bedingt wird, d. h. in Fig. 1 wären die Niveaus *A* und *C* beide als *S*- oder beide als *P*-Terme zu bezeichnen. Daß andererseits Übergänge zwischen *A* und *B* nicht von uns beobachtet werden konnten, mag darauf hindeuten, daß es zwei Niveaus eines Multipletts sind. Die Frage, welche Aufschlüsse hierüber die vollständig verschiedenartige Bindung der Atomkerne in den beiden Zuständen: stark anharmonisch in *A* (und ebenso in *C*), fast rein harmonisch in *B*, geben könnte, müssen wir offenlassen, wie denn überhaupt alles, was sich über das Problem zurzeit sagen läßt, hiermit erschöpft sein dürfte, und erst neue experimentelle Ergebnisse abgewartet werden müssen.

Die Untersuchung des bisher nur durch die Oldenbergschen Resonanzspektren bekannten Bandensystems im fernen Ultraviolett auch in Absorption, die bereits in Angriff genommen ist, wird zeigen, ob unsere Vermutung richtig ist, daß das obere Erregungsniveau dieses Systems mit dem des neu von uns beobachteten identisch ist. Aus den bekannten Regeln für die möglichen Interkombinationen der Elektronenterme in Bandenspektren wird man vielleicht dann bereits Schlüsse auf eine mögliche Zuordnung ziehen können.

Zum Schluß mag noch auf eine interessante Tatsache hingewiesen werden, die mit den in der vorliegenden Arbeit behandelten Beobachtungen

* Da von den 53 Elektronen des Jodatoms 46 in den *K*-, *L*-, *M*- und *N*-Schalen gebunden sind ($2 + 8 + 18 + 18$), bleiben $2 \cdot 7 = 14$ Elektronen als „äußere" Elektronen übrig, so daß man also unter Beibehaltung der erwähnten Analogie für das J_2-Molekül Elektronenniveaus entsprechend denen des Schwefelatoms (2 *K*-Elektronen + 14) anzunehmen hätte.

** R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **28**, 1201, 1926.

zusammenhängen dürfte. Terenin* hat gefunden, daß die Dämpfe aller dreiatomigen Moleküle der Zusammensetzung MJ_2 (M = Metall) durch Einstrahlung kurzwelligen Lichtes zur Fluoreszenz erregt werden können, und daß die zugehörigen spektralen Anregungsgebiete in zwei getrennte Teile zerfallen, die der Lage nach mit den beiden Absorptionstermen des J_2, wie sie aus Oldenbergs und unseren neuen Aufnahmen bekannt sind, koinzidieren. Gleichzeitig mit dem Oldenbergschen System des J_2-Dampfes wollen wir darum auch die Spektren dieser Verbindungen in Absorption untersuchen, um festzustellen, wie weit diese Analogie sich erstreckt.

Ein Teil der bei dieser Arbeit verwandten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verdanken. Ferner hat der eine von uns dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken, das ihm die Teilnahme an dieser Untersuchung ermöglichte.

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

Das γ-Strahlenspektrum des Protactiniums und die Energie der γ-Strahlen bei α- und β-Strahlenumwandlungen.

Von **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juni 1928.)

Die Kenntnis des γ-Strahlenspektrums solcher radioaktiver Substanzen, deren Zerfall unter Abspaltung eines α-Teilchens vor sich geht, ist insofern von besonderem Interesse, als der Zerfallsprozeß bei den α-strahlenden Substanzen einfacher und durchsichtiger zu liegen scheint als bei β-strahlenden und man bei ihnen eher hoffen kann, Beziehungen zwischen den Kerneigenschaften und den emittierten Wellenlängen ableiten zu können. Es steht ja außer Zweifel, daß alle α-Strahlen einer und derselben Substanz den Atomkern mit der gleichen Geschwindigkeit verlassen. Außerdem ist zu erwarten, da die Atomkerne einen großen Überschuß an positiven Masseteilchen enthalten, daß bei der Emission der monochromatischen Kern-γ-Strahlen auch Umordnungen der positiven Kernbestandteile eine Rolle spielen müssen. W. Kuhn* hat unter gewissen Annahmen berechnet, daß sogar ausschließlich positive Masseteilchen bei der Erzeugung der γ-Spektren maßgebend seien.

Nachdem in einer Arbeit von O. Hahn und A. von Grosse** gezeigt worden war, daß Protactinium neben seiner charakteristischen α-Strahlung auch β-Strahlen emittiert, die naturgemäß nur Photoeffekte einer γ-Strahlung sein können, war es naheliegend, diese β-Strahlen im Magnetfeld zu untersuchen, um die Wellenlängen der zugehörigen γ-Strahlung zu erhalten.

Bei der Ausführung der Versuche kam es darauf an, sich eine wenigstens angenäherte lineare Strahlenquelle vom Protactinium herzustellen. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß wegen der großen Lebensdauer des Protactiniums 1 mg chemisch reines Protactinium nur eine Aktivität besitzt, die $^1/_{10}$ mg Radium entspricht. Es ist also nicht möglich, mit dünnen Schichten zu arbeiten, und man kann daher lange

* W. Kuhn, ZS. f. Phys. **44**, 32, 1927.
** O. Hahn und A. v. Grosse, ebenda **48**, 1, 1928.

nicht so scharfe β-Strahlgruppen erwarten, wie man sie bei kurzlebigen Substanzen erzielt. Außerdem mußten auch bei der Kostbarkeit des Präparats, das als Protactiniumpentoxyd* in pulverförmiger Form vorlag, Materialverluste vermieden werden. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgende Anordnung als zweckmäßig. Etwa 0,4 mg reines Protactiniumpentoxyd wurden in eine Aluminiumrille von 1 cm Länge, 0,08 cm Tiefe und 0,08 cm Breite in fein gepulverter Form möglichst gleichmäßig verteilt. Sodann wurde mittels eines feinen Glasstäbchens ein Tropfen Chloroform an das eine Ende der Rille gebracht. Das Chloroform verlief über die Oberfläche des Pulvers, ohne es aufzuschwemmen, und nach

Fig. 1.

seiner Verdampfung bildete das Pulver eine gleichmäßige festzusammenhängende Schicht, von der auch bei tagelangem Auspumpen im Vakuumgefäß nichts verspritzte.

Das so montierte Protactinium wurde in der üblichen Apparatur in ein Magnetfeld gebracht. Da die verwendete Protactiniummenge nur höchstens 0,03 mg Radium an Strahlungsstärke entspricht und zumindest die langsameren β-Strahlen nur aus den obersten Schichten zur Wirksamkeit kommen können, waren sehr lange Expositionszeiten nötig, während welcher Zeiten das Magnetfeld natürlich konstant gehalten werden mußte. Es wurden bei vier verschiedenen Feldstärken Aufnahmen gemacht. Die Expositionszeiten variierten zwischen 91 und 114 Stunden.

Die Eichung des Magnetfeldes erfolgte mittels der stärksten β-Linie von Thorium B, deren $H\varrho$-Wert nach Black zu 1398 angenommen wurde**. Eine der erhaltenen Aufnahmen, die natürlich nur einen Teil der β-Strahlgruppen enthält, ist in der Figur wiedergegeben.

Die erhaltenen β-Strahlgruppen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die erste Kolumne enthält die Numerierung der Gruppen, die zweite die $H\varrho$-Werte in Gauß. cm, die dritte und vierte die Energien in Erg

* A. v. Grosse, Chem. Ber. **61**, 233, 1928.
** H. Black, Proc. Roy. Soc. **109**, 169, 1925.

und Volt, die fünfte die visuell geschätzten Intensitäten. Zu bemerken ist noch, daß das Protactinium bereits etwas Actinium plus Folgeprodukte enthielt, und zwar maximal 2 Proz. der Gleichgewichtsmenge. Tatsächlich waren auf einigen Aufnahmen 2 bis 3 der stärksten Radioactinium- bzw. Actinium $X\beta$-Gruppen gerade noch erkennbar.

Tabelle 1.

β-Strahlgruppen des Protactiniums.

Nummer der Gruppe	$H\varrho$-Wert	Energie in Erg	Energie in Volt	Intensität
1	956	$1{,}198 \cdot 10^{-7}$	$0{,}753 \cdot 10^{5}$	60
2	980	1,255	0,788	40
3	1055	1,440	0,905	40
4	1077	1,495	0,939	30
5	1595	3,019	1,896	100
6	1736	3,492	2,194	70
7	1855	3,902	2,450	30
8	1909	4,095	2,573	30
9	1985	4,370	2,746	60
10	2039	4,566	2,869	30
11	2103	4,799	3,016	40
12	2173	5,065	3,182	20

Von den zum Protactinium gehörenden 12 β-Strahlgruppen konnten 9 als Photoeffekte drei γ-Strahllinien zugeordnet werden. Um diese Zuordnung vorzunehmen, ist die Kenntnis der Ablösungsarbeiten notwendig. Da Protactinium die Kernladungszahl 91 besitzt und unter α-Strahlenaussendung zerfällt, erfolgt die Auslösung der β-Strahlen im Actinium mit der Ordnungszahl 89. Die Ablösungsarbeiten wurden durch Interpolation bestimmt; die verwendeten Werte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ablösungsarbeiten in Erg für $z = 89$.

K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	N_{I}
$1{,}690 \cdot 10^{-7}$	$0{,}315 \cdot 10^{-7}$	$0{,}303 \cdot 10^{-7}$	$0{,}252 \cdot 10^{-7}$	$0{,}079 \cdot 10^{-7}$	$0{,}02 \cdot 10^{-7}$

Unter Benutzung dieser Ablösungsarbeiten konnten drei γ-Strahllinien des Protactiniums in ihren Energien bzw. Wellenlängen festgelegt werden. Die Tabelle 3 enthält die zu den γ-Linien zugehörigen β-Strahlgruppen, das jeweilige Niveau aus dem sie stammen, sowie die Energien der γ-Linien, wie sie sich aus der vorgenommenen Zuordnung berechnen. Die mittlere Fehlergrenze dürfte etwa 1 Proz. betragen.

Tabelle 3.

Nummer der β-Strahlgruppe	Ursprungsniveau	Energie der auslösenden γ-Strahlen in Erg		in Volt		Wellenlänge in 10^{-11} cm
1	L_1	$1{,}513 \cdot 10^{-7}$	$1{,}516 \cdot 10^{-7}$	$0{,}951 \cdot 10^{5}$	$0{,}952 \cdot 10^{5}$	1,30
2	M_1	$1{,}519 \cdot 10^{-7}$		$0{,}954 \cdot 10^{5}$		
3	N_1	$1{,}515 \cdot 10^{-7}$		$0{,}952 \cdot 10^{5}$		
5	K	$4{,}71 \cdot 10^{-7}$	$4{,}68 \cdot 10^{-7}$	$2{,}96 \cdot 10^{5}$	$2{,}94 \cdot 10^{5}$	41,9
9	L_1	$4{,}68 \cdot 10^{-7}$		$2{,}94 \cdot 10^{5}$		
10	M_1	$4{,}65 \cdot 10^{-7}$		$2{,}92 \cdot 10^{5}$		
6	K	$5{,}18 \cdot 10^{-7}$	$5{,}15 \cdot 10^{-7}$	$3{,}25 \cdot 10^{5}$	$3{,}23 \cdot 10^{5}$	38,2
11	L_1	$5{,}11 \cdot 10^{-7}$		$3{,}22 \cdot 10^{5}$		
12	M_1	$5{,}14 \cdot 10^{-7}$		$3{,}23 \cdot 10^{5}$		

Diskussion der Resultate. Die nachgewiesenen drei γ-Linien stellen sicher nur einen Teil des γ-Spektrums des Protactiniums dar. Die Aufnahmen ließen noch eine Reihe sehr schwacher β-Strahlgruppen erkennen, die wegen ihrer geringen Intensität nicht ausmeßbar waren. Auffallend an dem erhaltenen Resultat sind zwei Punkte. Erstens ist mit dem Nachweis eines γ-Strahlenspektrums beim Protactinium gezeigt, daß in der Actiniumreihe mit dem Zerfall aller α-strahlenden Substanzen vor der Emanation die Emission einer γ-Strahlung verknüpft ist.

In der Uran-Radiumreihe ist nur eine α-strahlende Substanz bekannt, deren Zerfall von einer Emission von γ-Strahlen gefolgt ist, nämlich das Radium selbst. Ob etwa Ionium auch γ-Strahlen nach seinem Zerfall emittiert, ist nicht untersucht und eine Untersuchung nach den üblichen Methoden scheint auch sehr schwierig. Denn 1 mg Ionium besitzt theoretisch schon nur die Strahlungsintensität von etwa 0,02 mg Radium, und in Wirklichkeit kommt auf diese Gewichtsmenge noch eine erheblich geringere Strahlungsintensität, weil die reinsten Ioniumpräparate mindestens 50 und meistens über 70 Gewichtsprozente Thorium enthalten. Daß Polonium keine γ-Strahlen emittiert, sondern nach Abspaltung seines α-Teilchens strahlungslos in das stabile Endprodukt Blei übergeht, wurde im Laufe dieser Untersuchung durch besondere Versuche festgestellt. Ebenso beweisen die Gleichheit der Spektren, die einerseits Radium B + C, andererseits Radiumemanation im Gleichgewicht mit Radium B + C ergeben, daß weder die Radiumemanation noch Radium A γ-Strahlen besitzen.

In der Thoriumreihe wurden die α-Strahler Radiothor und Thor X auf etwaige γ-Strahlen untersucht. Beim Radiothor liegen die Verhältnisse

insofern nicht ganz klar, als zwar eine Wellenstrahlung mit Sicherheit nachweisbar ist*, es aber vorläufig unbestimmt gelassen werden mußte, ob sie aus dem Kern stammt oder die charakteristische K-Strahlung des Folgeproduktes ist, mit deren K_α-Linien die Wellenlängen in auffallender Übereinstimmung stehen**. Dagegen ergaben mehrfache Versuche mit Thor X keinerlei Andeutung für das Vorhandensein einer γ-Strahlung. Ebenso folgt aus älteren Messungen von Hahn und Meitner***, daß weder das teils unter Abspaltung von α-, teils unter Abspaltung von β-Strahlen zerfallende Thorium C, noch das α-strahlende Thorium C′ nach seinem Zerfall nachweisbare γ-Strahlen aussendet.

Während also in der Radium- und Thoriumreihe die Umordnung der durch α-Strahlenabgabe gestörten Kerne mit seltenen Ausnahmen ohne nachweisbare Quantenübergänge erfolgt, ist bei allen drei genannten α-strahlenden Produkten der Actiniumreihe die Umordnung der Kerne an die Emission monochromatischer γ-Strahlen gebunden. Auf ein besonderes Verhalten der Actiniumreihe hat auch Rutherford**** in seiner Arbeit über den Ursprung der α-Strahlen hingewiesen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß ein Zusammenhang zwischen dieser Besonderheit in der Verteilung der α-Strahlen und der ihrer Abspaltung folgenden Emission von γ-Strahlen besteht.

Als zweites etwas merkwürdiges Resultat erscheint der Umstand, daß das Element mit der längsten Lebensdauer, das Protactinium, die kürzeste nachgewiesene Wellenlänge besitzt, wobei die Aufnahmen es möglich erscheinen lassen, daß noch kürzere Wellenlängen vorhanden sind. Es scheint der Zusammenhang für α-strahlende Substanzen gerade umgekehrt zu sein wie für β-strahlende, wenn man aufeinanderfolgende Zerfallsprodukte derselben radioaktiven Reihe miteinander vergleicht, wie sie in der Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Die Tabelle läßt erkennen, daß bei β-Strahlumwandlungen die kürzeste emittierte Wellenlänge um so kleiner ist, je kleiner die Lebensdauer ist, während die α-Strahlen den umgekehrten Gang aufweisen. Außerdem ist die Variation dieser Wellenlänge bei β-strahlenden Substanzen außerordentlich viel größer als bei α-Umwandlungen. Auch die Wellenlänge der γ-Strahlen von Radium mit $66 \cdot 10^{-11}$ cm liegt größenordnungsmäßig in demselben Bereich wie bei den α-strahlenden Substanzen der Actinium-

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 131, 1922.
** L. Meitner, erscheint demnächst in ZS. f. Phys.
*** O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 873, 1913.
**** E. Rutherford, Phil. Mag. (7) **4**, 580, 1927.

Tabelle 4.

Radioaktive Substanz	Art der Umwandlung	Kürzeste beobachtete Wellenlänge	Halbwertszeit
Radium B	β	$35{,}2 \cdot 10^{-11}$	26 Min.
Radium C	β	$4 \cdot 10^{-11}$*	19 „
Radium D	β	$266 \cdot 10^{-11}$	etwa 23 Jahre
Thorium B	β	$42 \cdot 10^{-11}$	10,6 Stdn.
Thorium C''	β	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	3,1 Min.
Protactinium	α	$38{,}2 \cdot 10^{-11}$	20000 Jahre
Radioactinium	α	$41{,}1 \cdot 10^{-11}$	18,8 Tage
Actinium X	α	$46 \cdot 10^{-11}$	11 „

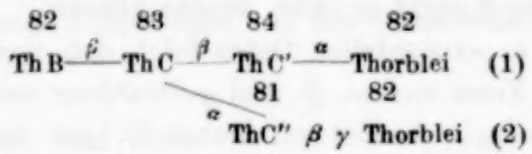
reihe, obwohl das Radium einer anderen Reihe angehört. Es hat also den Anschein, als ob die durch die Abspaltung eines α-Teilchens notwendig gewordene Umordnung des Restkerns, soweit sie unter Emission von γ-Strahlen erfolgt, mit Energieabgaben gleicher Größenordnung verknüpft ist. Wird dagegen ein β-Teilchen aus dem Kern entfernt, so kommen bei der quantenhaften Umordnung des Restkerns Energiebeträge ins Spiel, die bei den verschiedenen Substanzen im Verhältnis wie 1 : 50 variieren.

Ein ähnliches Verhalten zeigen nun auch die relativen Energien der vom Kern emittierten α- und β-Strahlen. Die Energien der langsamsten bzw. schnellsten α-Strahlen stehen im Verhältnis von 1 : 2,2, umfassen also nur einen relativ geringen Bereich. Bei den primären β-Strahlen ist in vielen Fällen die Geschwindigkeit nicht bekannt, und es steht ja auch noch die Frage zur Diskussion, ob alle β-Strahlen einer und derselben Substanz die gleiche Energie beim Verlassen des Atomkerns besitzen. Immerhin wissen wir, daß z. B. die primären β-Strahlen von Radium D sicher eine kleinere Energie besitzen als 30000 Volt und daß die schnellsten primären β-Strahlen von Thorium C eine Energie von etwa $1{,}5 \cdot 10^6$ Volt haben. Der Variationsbereich ist also hier mindestens 1 : 50. Wenn aber auch eine Parallelität im Energiebereich der α- und β-Strahlen und dem der nach dem jeweiligen Zerfall emittierten γ-Strahlen besteht, so liegen die Verhältnisse doch nicht so einfach, daß etwa die Wahrscheinlichkeit einer γ-Strahlung mit der Energie der emittierten α- oder β-Teilchen wächst. Im Gegenteil, die Abspaltung der schnellsten α-Strahlen von Thorium C' geht ohne nachfolgende Emission von γ-Strahlen vor sich, und dasselbe gilt für den Zerfall von Thorium C, trotz der hohen Energie seiner primären β-Strahlen. Man kann daraus folgern, daß eine Aussendung von γ-Strahlen dann statt-

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **43**, 354, 1927.

finden wird, wenn durch die vorangegangene Abtrennung eines α- oder β-Teilchens die Möglichkeit geschaffen worden ist, daß ein mit quantenhafter Energieabgabe verbundener Platzwechsel der übrigen Kernteilchen eintritt. Der Umstand, daß sowohl α- wie β-strahlende Substanzen teils sehr linienarme, teils sehr linienreiche γ-Spektren aufweisen, scheint darauf hinzuweisen, daß im einfachsten Fall nur ein einziges Kernteilchen einen Platzwechsel vornimmt, in anderen Fällen eine größere Zahl von Kernteilchen eine Umordnung erfährt.

Einen gewissen Einblick kann man durch Betrachtung der Verzweigungsstelle am Ende der Thoriumreihe gewinnen. Eine solche Verzweigung kommt dadurch zustande, daß ein und dasselbe Element (in diesem Falle das Thorium C) sowohl unter Abspaltung eines α-Teilchens, als unter Abspaltung eines β-Teilchens zerfallen kann,



wie es das vorstehende Schema anzeigt. Beide Zweige führen, wie die hinzugefügten Ordnungszahlen erkennen lassen, zum stabilen Thorblei, wobei die einfachste Annahme die ist, daß diese beiden Thorbleiarten, die ja das gleiche Atomgewicht besitzen müssen, identisch sind. Dann zeigt das angegebene Zerfallsschema, das auf dem Zweige 1 das Endprodukt ohne γ-Strahlenemission erreicht wird, auf dem Zweige 2 eine γ-Strahlenaussendung stattfindet, und zwar wird, wie besonders die Untersuchung von H. Black* gezeigt hat, ein sehr linienreiches γ-Spektrum emittiert, dessen kurzwelligste Linie $2{,}65 \cdot 10^6$ Volt Energie entspricht.

Die einfachste Erklärung für das Auftreten der Verzweigungen ergibt sich aus der Annahme**, daß innerhalb des radioaktiven Atomkerns ein α-Teilchen und zwei eng damit verbundene β-Teilchen eine Art Einheit bilden können. Beginnt der Zerfall mit der Abspaltung eines solchen β-Teilchens (wie beim Thorium B), so besteht jetzt für das übrigbleibende Gebilde aus einem α- und einem β-Teilchen, die Möglichkeit einer Zerfallsfolge $\beta - \alpha$ oder $\alpha - \beta$, was zu der angegebenen Verzweigung führen muß. Zu dem auf dem Zerfallsweg $\beta - \alpha$ (Zweig 1) ohne γ-Strahlenemission erreichten Zustand führt der Zerfall $\alpha - \beta$ (Zweig 2) unter nachfolgender γ-Strahlenaussendung. Sollen die beiden End-

* H. Black, l. c.

** L. Meitner, ZS. f. Phys. 4, 146, 1921.

produkte, wie angenommen, identisch sein, so muß die auf beiden Zerfallswegen insgesamt von den Atomkernen abgegebene Energie die gleiche sein. Das macht es aber notwendig, daß bei der Umwandlung auf dem Zweige 2 jeder Atomkern im ganzen die gleiche γ-Strahlenenergie ausstrahlen muß, also, da ein ganzes Spektrum von γ-Strahllinien nachgewiesen ist, müssen manche Kerne mehrere (kleinere) γ-Quanten emittieren, so daß jeder Kern am Schluß des Prozesses die der kurzwelligsten γ-Linie entsprechende Energie abgegeben hat. Diese Folgerung ist unvereinbar mit der von einigen Forschern gemachten Annahme*, wonach jeder Kern im allgemeinen nur ein γ-Quantum abgeben und dieses Quantum für Kerne derselben Substanz verschieden groß sein sollte. Denn dann würden wegen der nachgewiesenen verschiedenen γ-Linien die Kerne derselben Substanz diskrete Energiedifferenzen besitzen müssen, die auf dem Zerfallsweg 2 nicht erreicht werden können.

Aus den experimentellen Daten folgt, daß, wenn E_{α_1}, E_{α_2}, E_{β_1}, E_{β_2} und E_γ die in Form von α-, β- und γ-Strahlung auf den beiden Zweigen abgegebene Energie bezeichnet, wobei E_γ der kurzwelligsten γ-Linie entspricht, zahlenmäßig

$$E_{\alpha_1} = E_{\alpha_2} + E_\gamma + 0{,}2 \cdot 10^6 \text{ Volt}$$

ist. Wenn daher die auf beiden Zweigen abgegebene Gesamtenergie die gleiche ist, muß

$$E_{\beta_2} = E_{\beta_1} + 0{,}2 \cdot 10^6 \text{ Volt}$$

sein. Die von dem kurzlebigen ThC'' abgegebene β-Strahlenenergie (primäre β-Strahlen) müßte um $0{,}2 \cdot 10^6$ Volt größer sein, als die primäre β-Strahlenergie des längerlebigen ThC, eine Folgerung, die qualitativ aus Analogiegründen zu erwarten ist. Indessen ist die Frage, ob die primären β-Strahlen in ihrer Energie ebenso definiert sind, wie die α-Strahlen, experimentell noch nicht eindeutig geklärt, und es erscheint daher vorläufig nicht angezeigt, auf die obigen Beziehungen näher einzugehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden aus den Aufnahmen der β-Strahlen im Magnetfeld beim Protactinium drei γ-Linien mit den Wellenlängen $\lambda = 130$, 41,9 und $38{,}2 \cdot 10^{-11}$ cm nachgewiesen.

2. Ein Vergleich der verschiedenen γ-Spektren ergibt, daß die in Form von γ-Strahlen abgegebene Energie (jeweilig kurzwelligste γ-Linie)

* H. Thiband, C. R. **180**, 1166, 1925; C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 717, 1927.

bei allen α-Strahlern im selben Größenordnungsbereich liegt, während diese Energie bei β-Strahlern im Verhältnis von mehr als 1 : 50 variiert. Das besagt, daß die nach Zerfall eintretende Umordnung des Restkerns, soweit sie unter Emission von γ-Strahlen (also quantenhaft) erfolgt, nach Abspaltnng eines α-Teilchens mit Energieabgaben gleicher Größenordnung vor sich geht, während bei β-Umwandlungen Energieabgaben ins Spiel kommen, die im Verhältnis von 1 : 50 stehen können. Dieses Verhalten zeigt eine gewisse Parallelität zu den relativen Energien der emittierten α-Strahlen bzw. primären β-Strahlen.

3. Bei α-Strahlern derselben Zerfallsreihe ist die Energie der kurzwelligsten emittierten γ-Linie umso größer, je größer die Lebensdauer des die α-Strahlen emittierenden Elementes ist; β-Strahler zeigen den umgekehrten Gang.

4. Es werden einige Folgerungen aus den voranstehenden Tatsachen diskutiert.

Berlin-Dahlem, Juni 1928.

Zur Quantenmechanik der homöopolaren Valenzchemie.

Von **F. London** in Berlin.

(Eingegangen am 29. Mai 1928.)

Die Betätigungsformen der sogenannten homöopolaren Valenzkräfte, welche kürzlich durch die Symmetrien der Eigenfunktionen der Atome quantenmechanisch beschrieben wurden, werden in energetischer Hinsicht untersucht. Das Säkularproblem, welches die Wechselwirkungsenergien sämtlicher Reaktionsmöglichkeiten zweier Atome in erster Näherung enthält, wird für beliebig komplizierte Atome exakt gelöst.

§ 1. Inhaltsübersicht. In einer früheren Arbeit* habe ich durch ganz elementare Symmetriebetrachtungen gezeigt, daß die Betätigungsformen der homöopolaren Valenzkräfte sich auf Symmetrieeigenschaften der Schrödingerschen Eigenfunktionen der Atome des periodischen Systems abbilden und als quantenmechanische Resonanz deuten lassen. Daß diese Interpretation ihrem chemischen Vorbild formal äquivalent war, d. h. daß sie dieselben Valenzzahlen liefert und daß sie denselben formalen Verknüpfungsregeln genügt, wie sie in der symbolischen Darstellung der chemischen Strukturformeln ausgesprochen werden, das ergab sich innerhalb der gruppentheoretischen Möglichkeiten als eine unmittelbare Folge des Pauli-Prinzips im Zusammenhang mit der Zweizähligkeit des Elektronendralls. Die Tatsache der „Absättigung" der Valenzen insbesondere erwies sich hierbei als eine außerordentlich sinnfällige Äußerung der Einschränkung, welche das Pauli-Verbot für die Besetzung äquivalenter Zustände ausspricht.

Ich möchte diese auf mehr anschauliche Weise gewonnenen Resultate hier im Zusammenhang einer strengeren mathematischen Methode präzisieren und sie ergänzen, indem ich die energetischen Verhältnisse der verschiedenen Reaktionsweisen untersuchen will.

In jener Zuordnung zwischen chemischen Strukturformeln einerseits und quantenmechanischen Möglichkeiten andererseits bestand noch eine Lücke. Es war in keinerlei Weise zu sehen oder zu erwarten, daß die Zuordnung eindeutig sei. Zu einem vorgegebenen Symmetrietyp gehört im allgemeinen nicht ein einziger Zustand, sondern eine ganze Anzahl von Zuständen, deren Energiewerte sich aus einer im allgemeinen irreduziblen algebraischen Gleichung bestimmen, die bei-

* ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928; im folgenden l. c. II. zitiert, siehe auch W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927, im folgenden l. c. I.

spielsweise bei sechs Partikeln bereits von der 9. Ordnung sein kann. Das hieße also, daß die Symbolik der Chemie nur unvollkommen die Bindungsmöglichkeiten beschriebe, indem sie zwar die Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit eines Zustandes vorgegebener Struktur darstellt, ohne aber von der Vielfachheit dieser Zustände Rechenschaft zu geben*.

Das Vertrauen, welches die einfachen Begriffsbildungen der Valenzchemie gewiß nicht zu Unrecht genießen, hat mich auf die Vermutung geführt, daß diese irreduziblen Vielfachheiten in dem vorliegenden Falle gar nicht bestehen mögen und daß eine wesentliche Vereinfachung der Theorie möglich sein müßte, wenn hier eine eineindeutige Zuordnung zu den einfachen Verhältnissen, die durch die chemischen Strukturformeln beschrieben werden, bestände. Diese Eindeutigkeit der chemischen Symbolik hat sich nun tatsächlich aus den grundlegendsten Sätzen der Theorie der Darstellungen der symmetrischen Gruppe folgern lassen (§ 3). Die Sachlage ist folgende: Sind die Zustände zweier Atome (von n bzw. m Elektronen) genau vorgegeben (die Bestimmung der Energie und der übrigen Zustandsgrößen der einzelnen Atome erfordert die Lösung gewisser irreduzibler algebraischer Gleichungen), so wird durch das Zusammenbringen der beiden Atome keine neue Irreduzibilität eingeführt. Die Vieldeutigkeit der Verhaltungsweisen der beiden Atome beschränkt sich genau auf die durch die Valenzstrichsymbolik dargestellten Möglichkeiten; es gibt also je einen einzigen Zustand mit keiner Valenzabsättigung, je einen mit Einfachbindung, Doppelbindung usw., bis die Valenzen mindestens eines der Atome abgesättigt sind.

Die Dissoziationsenergie (erster Näherung) dieser Moleküle ist dementsprechend nicht — wie man bisher glauben mußte — aus einer irreduziblen algebraischen Gleichung zu bestimmen, sondern stellt sich exakt in rationaler Form mit den Gruppencharakteren der symmetrischen Gruppe als Koeffizienten dar (§ 4).

Die etwas komplizierten Verhältnisse wird man am besten an den Beispielen in § 5 und § 6 übersehen.

Der Nachweis, daß die vorgeschlagene quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffs seinem chemischen Vorbild in jeder Hinsicht formal äquivalent ist, besagt natürlich nur eine notwendige Vorbedingung für ihre Anwendbarkeit überhaupt, und sie bedarf einer sorgfältigen Prüfung an den Tatsachen. Im § 7 wird eine elementare Prüfungsmöglichkeit der Bindungsweise auf spektroskopischem Wege geschildert.

---

* Es wurde hierauf l. c. II, S. 464 hingewiesen.

Wenn es somit auf eine präzise und einleuchtende Formel gebracht werden konnte, welche quantenmechanischen Gebilde hinter dem chemischen Begriff der homöopolaren Valenz stehen und worauf dessen heuristische Anwendbarkeit in der Chemie beruht, so wird man doch die Aufgabe einer Quantentheorie der Bindung nicht allein darin sehen, die chemische Valenzlehre zu rechtfertigen, vielmehr wird man von ihr erwarten, daß sie die energetischen und sonstigen dynamischen Gründe aufzeigt, weshalb in gewissen Fällen die Atome gerade nicht Gebrauch von dem einfachen Valenzschema machen und wo die Grenzen seiner Anwendbarkeit liegen. In Zukunft wird man daher auf eine Vervollkommnung der Näherungsmethoden sehr viel Wert legen; denn zweifellos wird man es als wichtigste Aufgabe der Quantenmechanik der chemischen Bindung ansehen, aus der bekannten Struktur der Atome das Vorhandensein chemischer Verbindungen vorherzusagen und ihre Herstellungs- und Existenzbedingungen zu ermitteln. Die bisherigen quantenmechanischen Rechnungen, welche alle Effekte der Polarisation noch unberücksichtigt ließen, sind naturgemäß noch kein geeigneter Ausgangspunkt zur Inangriffnahme dieser Probleme.

I. Allgemeiner Teil.

§ 2. Zur Termsystematik der Atome. Es handelt sich um folgende Sachlage: Gegeben sind zwei Atome von n bzw. m Elektronen in vorgegebenen Zuständen durch ihre Schrödingerschen Eigenfunktionen*

$$\psi(1, 2, \ldots n),$$
$$\varphi(n+1, n+2, \ldots n+m),$$

und gefragt ist nach den Reaktionsweisen dieser beiden Atome, insbesondere nach ihrer Wechselwirkungsenergie, wenn ich von ihrer gegenseitigen Isolation absehe und sie in gegebenem Abstande r aufeinander wirken lasse**.

* Hier und im folgenden sind der Elektronendrall und die durch ihn involvierte Feinstruktur stets weggelassen, alle Eigenfunktionen sind als Funktionen des $3n$-dimensionalen Konfigurationsraumes der Elektronenschwerpunkte zu verstehen, 1, 2, ... n steht als Abkürzung für den Radiusvektor des 1., 2., ... n-ten Elektrons.

** In einer soeben erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928) hat W. Heitler für den Spezialfall, daß beide Atome gleich viel Elektronen haben und sich im Zustand maximaler Valenz befinden, dieselbe Frage angegriffen, und zwar auf dem Wege, daß von einem ungestörten Zustand ausgegangen wird, in welchem noch von jeglicher Wechselwirkung der Elektronen untereinander — auch derjenigen innerhalb desselben Atoms — abgesehen wird. Die inneratomaren und zwischenatomaren Wechselwirkungen werden sodann in ein und demselben Störungsverfahren behandelt. Mir scheint diese Fassung nicht der

Zur Charakteristik des Zustandes etwa des Atoms ψ gehört außer der Angabe der Zustände der Elektronen durch die üblichen Quantenzahlen n, l, m_l, welche im Funktionszeichen ψ bereits enthalten sein möge, die Angabe des Termsystems, welches ich nach dem Vorbild der Russell-Saundersschen Bezeichnung durch einen Index links oben an den betreffenden Zustandsgrößen kennzeichne:

$$^{\lambda}\psi\,(1, 2, \ldots n).$$

λ ist eine Abkürzung für diejenige Zerlegung der Zahl n in ganzzahlige positive Summanden, welche dem betreffenden Termsystem zugeordnet ist* und durch welche der Zusammenhang mit derjenigen irreduziblen Darstellung der symmetrischen Gruppe hergestellt wird, welche für die Beschreibung und Berechnung des betreffenden Termsystems maßgebend ist. Die Russell-Saundersschen Zahlsymbole insbesondere, welche die spektroskopische Multiplizität des Zustandes angeben, zählen die um 1 vermehrte Anzahl der Einsen dieser Zerlegung, womit bei vorgegebener Summe die Zerlegung bereits eindeutig festgelegt ist, da in Wirklichkeit** nur die Zerlegungen in positive ganzzahlige Summanden $\leqq 2$ vorkommen. Wir denken aber im folgenden letztere Einschränkung vorläufig noch nicht vollzogen, da sie für die mathematische Fragestellung belanglos ist. Es bedeutet also

$$\lambda \equiv \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \cdots, \qquad 0 < \lambda_{i+1} \leqq \lambda_i, \tag{1}$$

eine beliebige Zerlegung der Zahl n in ganzzahlige Summanden > 0:

$$\sum_i \lambda_i = n. \tag{2}$$

Auch durch Angabe des Termsystems ist die Charakteristik des einzelnen Atoms noch nicht eindeutig. Zu jedem Termsystem

$$\lambda \equiv \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \cdots$$

gehören im allgemeinen f_λ^2 linear unabhängige Eigenfunktionen, wobei die Zahl f_λ der Zerlegung λ durch folgende Formel*** gegeben wird:

$$f_\lambda = \frac{n! \prod_{j<l} (\lambda_l - \lambda_j + l - j)}{\lambda_1!\,(\lambda_2 + 1)!\ldots(\lambda_i + i - 1)!}. \tag{3}$$

---

chemischen Fragestellung zu entsprechen, welche nach der Wechselwirkung exakt vorgegebener Atome fragt, und auch nicht zu einer klaren Beantwortung der Probleme führen zu können, welche im folgenden untersucht werden, da bei Weglassung jeglicher Wechselwirkung der Atomelektronen es nicht ausreichend definiert ist, in welchem Zustand sich die reagierenden Atome befinden.

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927, im folgenden l. c. zitiert; siehe auch ebenda **43**, 624, 1927.

** D. h. wegen Pauli-Verbot und Spin.

*** E. Wigner, l. c. (1).

Diese f_λ^2 Zustände bezeichne ich durch ein Indexpaar, welches ich allen Zustandsgrößen rechts oben anhefte, von denen jeder von 1 bis f_λ läuft. Wigner hat gezeigt, daß diesen f_λ^2 Zuständen nur f_λ verschiedene Energiewerte zukommen, von denen jeder seinerseits f_λ-fach entartet ist*. Die Indizierung möge dementsprechend so gewählt werden, daß der erste Index Zustände gleicher Energie (in sogleich (5) näher zu beschreibender Weise) durchnumeriert, während der zweite Index die verschiedenen Energieniveaus (etwa der Größe nach) kennzeichnet. Unsere Eigenfunktionen schreiben wir also

$$ {}^\lambda\psi^{\alpha\beta}(1, 2, \ldots n), \tag{4}$$

und hiermit ist der Zustand jetzt endgültig** festgelegt. Die Entartung hinsichtlich des Index α beruht auf der Gleichheit der Teilchen und kann schlechterdings unter keinen Umständen aufgehoben werden. Permutiert man die Argumente von (4), so erhält man eine Lösung der in den Elektronen symmetrischen Schrödinger-Gleichung, die zum gleichen Eigenwert gehört und die sich als Linearaggregat der ${}^\lambda\psi^{\alpha\beta}$ mit verschiedenem ersten Index α darstellen***:

$$ {}^\lambda\psi^{\alpha\beta}(R) = \sum_{\gamma=1}^{f_\lambda} {}^\lambda b_R^{\alpha\gamma}\, {}^\lambda\psi^{\gamma\beta}(E). \tag{5}$$

Läßt man R sämtliche $n!$ Permutationen durchlaufen, so bilden die zugehörigen linearen Substitutionen mit den $n!$ Matrizen

$$ \left({}^\lambda b_E^{\alpha\gamma}\right),\ \left({}^\lambda b_R^{\alpha\gamma}\right)\ \ldots\ \left({}^\lambda b_S^{\alpha\gamma}\right)\ldots $$

eine f_λ-dimensionale Darstellung der Permutationsgruppe von n Dingen; es ist

$$ {}^\lambda b_{RS}^{\alpha\gamma} = \sum_\delta {}^\lambda b_R^{\alpha\delta}\, {}^\lambda b_S^{\delta\gamma}, \tag{6}$$

und zwar ist dies eben diejenige irreduzible Darstellung, die der Zerlegung $\lambda \equiv \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots$ zugeordnet ist. Um das in der Bezeichnung zum Ausdruck zu bringen, haben wir den Index λ von vornherein an allen Matrizen $\left(b_R^{\alpha\gamma}\right)$ angebracht.

Die Auswahl und Indizierung der f_λ entarteten Eigenfunktionen kann und soll im übrigen so getroffen werden, daß die Transformationsmatrizen ${}^\lambda b_R^{\alpha\gamma}$ in (5) für jeden Wert des zweiten Index (β) von ψ die gleichen sind.

Man hat in den beiden Indizes, die wir rechts oben anschrieben, die Bezeichnung zweier neuer Quantenzahlen zu sehen, deren Einführung zur

* l. c. 3.

** NB. unter Vernachlässigung noch der Feinstruktur, die durch den Elektronendrall verursacht wird.

*** Ich schreibe $\Psi(R)$ für diejenige Funktion, die aus $\psi(1, 2, \ldots n) \equiv \psi(E)$ durch die Permutation R der Argumente hervorgeht.

eindeutigen Festlegung des Atomzustandes notwendig ist. Beschränkt man sich auf eine eindeutige Festlegung der verschiedenen Energieniveaus, so genügt die Einführung allein der zweiten dieser neuen Quantenzahlen*. Ich möchte daran erinnern, daß selbstverständlich mit dieser Quantenzahl keine noch nicht dagewesenen Zustände eingeführt werden. Die ganze Komplikation beruht bekanntlich darauf, daß, anstatt jedem Elektron die vier Quantenzahlen n, l, m_l, m_s einzeln beizulegen, wir hier nur die ersten drei Quantenzahlen auf die Elektronen verteilen, aber an Stelle der m_s nur ihre Resultierende s einführen ($2s+1$ ist die Multiplizität, das ist die Zahl, die im Russell-Saunders-Symbol links oben steht), entsprechend dem Umstand, daß hiermit den Kopplungsverhältnissen und den Größenordnungen der Feinstrukturen, wie sie in Wirklichkeit auftreten, meist sinngemäßer entsprochen wird. Da aber die Aussage über die Resultierende s und über ihre Orientierungen inhaltsärmer ist als die über die einzelnen m_s, so darf man sich nicht wundern, daß zur eindeutigen Festlegung des Zustandes noch weitere Angaben nötig sind.

§ 3. Zur Systematik der Terme, welche die chemischen Reaktionsweisen beliebiger Atome beschreiben**. Wir betrachten jetzt zwei beliebige Atome in beliebigen, aber genau angegebenen Zuständen. Ihre Eigenfunktionen seien exakt bekannt, sie mögen lauten:

$$\left.\begin{aligned} &{}^{\lambda}\psi^{\alpha\beta}(1, 2, \ldots n), && \lambda \equiv \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots, \\ &{}^{\mu}\varphi^{\eta\vartheta}(n+1, n+2, \ldots n+m), && \mu \equiv \mu_1 + \mu_2 + \cdots. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die irreduziblen Darstellungen, welche zu den Zerlegungen λ bzw. μ gehören, mögen die Matrizen haben

$$\left({}^{\lambda}b_P^{\gamma\alpha}\right) \quad \text{bzw.} \quad \left({}^{\mu}c_Q^{\vartheta\eta}\right). \tag{8}$$

Ihr Grad sei f_λ bzw. f_μ. P durchläuft die $n!$ Permutationen der n ersten Argumente, Q die $m!$ Permutationen der Argumente von φ.

---

* Wenn wir nur einen Index rechts oben anschreiben, so meinen wir diese zweite Quantenzahl.

** Erst nachträglich habe ich bemerkt, daß die gruppentheoretischen Gesetzmäßigkeiten, welche die Reaktionsweisen mehrerer mechanischer Systeme regeln, in allgemeinster Form enthalten sind in einer der schönsten Untersuchungen von Frobenius „über die Relationen zwischen den Charakteren einer Gruppe und denen ihrer Untergruppen“ (Berl. Ber. 1898, 501). Wenn ich auch nicht unmittelbar an jene Arbeit angeknüpft habe, so möchte ich doch den innigen Zusammenhang, den die folgenden Überlegungen mit den ganz allgemeinen Ideen von Frobenius haben, an dieser Stelle nicht verschweigen (Zusatz bei der Korrektur).

Wenn wir nunmehr von der gegenseitigen Isolierung der Atome absehen und sie beide zusammen als ein einziges System betrachten, so ist das Produkt der Eigenfunktionen (7) Eigenfunktion des Gesamtsystems, außerdem gehören zum gleichen Eigenwert $\mathcal{E}_0$ (= Summe der Eigenenergien der Atome) sämtliche durch Permutation der $n+m$ Argumente aus $\psi . \varphi$ hervorgehenden Eigenfunktionen.

Wesentlich ist nun, daß diese $(n+m)!$ Funktionen nicht alle voneinander unabhängig sind: denn durch Permutation der Argumente von ψ allein bekomme ich nicht $n!$, sondern nur f_λ voneinander unabhängige Funktionen, weil ψ bereits gewisse Symmetrien besitzt gemäß seiner Darstellungseigenschaft (5). Entsprechend liefern die $m!$ Permutationen der Argumente von φ unter sich nur f_μ neue Eigenfunktionen. Dagegen führt jede der $\frac{(n+m)!}{n!\,m!}$ Permutationen der Argumente von ψ mit Argumenten von φ stets auf neue Eigenfunktionen. Im ganzen erhält man also für das Gesamtsystem nur

$$\frac{(n+m)!}{n!\,m!} f_\lambda \cdot f_\mu \tag{9}$$

unabhängige Eigenfunktionen, die zum gleichen Eigenwert $\mathcal{E}_0$ gehören — solange von jeder Wechselwirkung von Atom zu Atom abgesehen wird.

Es ist angenehm, mit den $(n+m)!$ Funktionen $\Psi(R)$ zu operieren, welche durch die $(n+m)!$ Permutationen R der Argumente aus der Funktion

$$\psi(1, 2, \ldots n)\, \varphi(n+1, n+2, \ldots n+m) = \Psi(1, 2, \ldots n+m) \equiv \Psi(E) \tag{10}$$

hervorgehen. Man hat dann zu beachten, daß diese Funktionen eine abundante Beschreibung liefern, und außerdem, daß sie nicht alle aufeinander orthogonal sind.

Jetzt sollen die bisher nur begrifflich zusammengefaßten Atome wirklich in Wechselwirkung miteinander treten, was durch Berücksichtigung eines Störungspotentials V (symmetrisch in allen $n+m$ Elektronen) zum Ausdruck kommen möge*.

Macht man für die Eigenfunktionen „nullter Näherung" den Ansatz**

$$\Phi = \sum_{R=E}^{(n+m)!} c_R \Psi(R), \tag{11}$$

* Über den fiktiven Charakter dieser Größe und die Rechtfertigung, sie anzuwenden, siehe W. Heitler und F. London, l. c. I.

** Wir machen wohl in unzweideutiger Weise an dem Σ-Zeichen kenntlich, daß über die Gruppe $(n+m)!$-ter Ordnung der Permutationen von $n+m$ Dingen summiert wird.

und für die Energie $\mathcal{E}$ den Ansatz

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \varepsilon, \tag{12}$$

so erhält man in üblicher Weise für ε und c_R das Säkularproblem

$$\sum_{R=E}^{(n+m)!} c_R \{J_{R^{-1}S} - \varepsilon \Delta_{R^{-1}S}\} = 0, \quad S = E, \ldots (n+m)! \tag{13}$$

mit der Determinante

$$|J_{R^{-1}S} - \varepsilon \Delta_{R^{-1}S}|, \tag{14}$$

hierbei bedeutet

$$J_{R^{-1}S} = \int V \Psi (R) \bar{\Psi} (S)\, d\tau, \tag{15}$$

$$\Delta_{R^{-1}S} = \int \Psi (R) \bar{\Psi} (S)\, d\tau. \tag{16}$$

Das Säkularproblem unterscheidet sich wesentlich von der üblichen Form:

1. Die Unbekannte ε tritt nicht nur in der Diagonalen auf, sondern (bei passender Anordnung) in $n!\, m!$ Parallelen zur Diagonalen — weil die $\Psi (R)$, deren R zur Untergruppe von der Ordnung $n!\, m!$ der Permutationen der n ersten und m letzten Argumente unter sich gehören, im allgemeinen nicht aufeinander orthogonal sind. Wenn man im übrigen berücksichtigt, daß die Funktion ψ am Orte des Atoms φ nicht exakt verschwindet, so sind sämtliche $\Delta_{R^{-1}S}$ von Null verschieden. Wir werden dem später auch Rechnung tragen.

2. Die $(n+m)!$-reihige Determinante verschwindet bereits identisch in ε, sie ist vom Range $\frac{(n+m)!}{n!\, m!} f_\lambda f_\mu$. Denn die Integrale (15) bzw. (16) sind wegen (9) nicht untereinander unabhängig.

Die Aufgabe, welche das Säkularproblem hier stellt, ist dementsprechend folgende: Es soll ε so bestimmt werden, daß sämtliche $\frac{(n+m)!}{n!\, m!} f_\lambda f_\mu$-reihigen Unterdeterminanten in (14) verschwinden. Das ist die Bedingung dafür, $\frac{(n+m)!}{n!\, m!} f_\lambda f_\mu$ unabhängige Eigenfunktionen (11) aus den Gleichungen (13) zu erhalten. — Es ist hinreichend, hierfür die Matrix einer einzigen Unterdeterminante, die nicht bereits in ε identisch verschwindet, für die Berechnung des Koeffizientensystems der c_R zu wählen, sämtliche anderen Matrizen liefern nichts anderes.

Man löst diese Aufgabe in der von E. Wigner* zuerst angegebenen Weise unter Benutzung der $(n+m)!$ Matrizen $\| a_R^{ik} \|$ vom Grade $(n+m)!$, welche durch vollständige Reduktion der regulären Gruppenmatrix der symmetrischen Gruppe von $n+m$ Elementen entsteht, und in welcher sämtliche irreduziblen Darstellungen $\| {}^{\nu}a_R^{ik} \|$, $\| {}^{\varkappa}a_R^{ik} \|$ ... der Gruppe aufgereiht sind. Die Determinante

$$\left| \sum_{R=E}^{(n+m)!} a_R^{ik} \, (J_R - \varepsilon \, \Delta_R) \right| \tag{17}$$

ist vom gleichen Range $\frac{(n+m)!}{n!\,m!} f_\lambda f_\mu$ wie die ursprüngliche (14), und das Verschwinden aller $\frac{(n+m)!}{n!\,m!} f_\lambda f_\mu$-reihigen Unterdeterminanten ist, auf Grund derselben Rechnung wie bei Wigner, der entsprechenden Bedingung für (14) äquivalent.

Zur Ausführung der $\sum_R^{(n+m)!}$ in (17) zerlege ich mir nun die Gesamtgruppe $\{R\}$ in die Untergruppe $\{PQ\}$ des Produktes der Permutationen $\{P\}$ der n ersten Variablen unter sich und $\{Q\}$ der m letzten Variablen unter sich von der Ordnung $n!\,m!$ und ihre $\frac{(n+m)!}{n!\,m!}$ Nebengruppen:

$$\{R\} = \{PQ\} + S_2\{PQ\} + S_3\{PQ\} + \cdots S_{\frac{(n+m)!}{n!\,m!}}\{PQ\}. \tag{18}$$

Weiterhin beachte man, daß wegen ihrer Definition (15), (16) die Integrale $J_{S\,P\,Q}$ und $\Delta_{S\,P\,Q}$ dieselben Darstellungseigenschaften (8) haben wie $\psi(P^{-1})\,\varphi(Q^{-1})$. Summiert man (17) etappenweise über die einzelnen Nebengruppen, so erhält man Faktoren:

$$\sum_{PQ}^{n!\,m!} a_{S\,P\,Q}^{ik} \cdot {}^{\lambda}b_{P^{-1}}^{\gamma\alpha} \cdot {}^{\mu}c_{Q^{-1}}^{\varepsilon\eta}, \qquad S = E,\ S_2,\ \ldots\ S_{\frac{(n+m)!}{n!\,m!}}.$$

Diese Partialsummen verschwinden nun für sämtliche Matrizenelemente a^{ik}, die zu denjenigen irreduziblen Darstellungen ${}^{\varkappa}a_{S\,P\,Q}^{ik}$ gehören, deren Untergruppen ${}^{\varkappa}a_P^{ik}$ und ${}^{\varkappa}a_Q^{ik}$ nicht zugleich als irreduzible Bestandteile die Darstellungen ${}^{\lambda}b_P$ und ${}^{\mu}c_Q$ enthalten. Denn es ist**

$$\sum_P a_P^{ik}\, b_{P^{-1}}^{lm} = 0, \tag{19}$$

wenn a und b nicht äquivalente Darstellungen sind.

---

* l. c.

** J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 406 (II).

Die Determinante (17) reduziert sich also sehr weitgehend: Es bestehen nur diejenigen „irreduziblen" Unterdeterminanten

$$\left|\sum_R {}^{\nu}a_R^{ik}(J_R - \varepsilon \Delta_R)\right| \tag{20}$$

nicht aus lauter Nullen, deren Darstellungen ${}^{\nu}a_P$ und ${}^{\nu}a_Q$, die irreduziblen Darstellungen ${}^{\lambda}b_P$ und ${}^{\mu}c_Q$ der Untergruppen $\{P\}$ und $\{Q\}$ als irreduzible Bestandteile enthalten.

Man entnimmt einer Rekursionsformel von J. Schur*, welche Darstellungen ${}^{\nu}a$ diese Eigenschaft haben. Ist

$$\lambda \equiv \sum \lambda_i, \quad \mu \equiv \sum \mu_i,$$

so enthält ${}^{\nu}a$ die Darstellungen ${}^{\lambda}b$ und ${}^{\mu}c$ dann, wenn ν in die Form

$$\nu \equiv \sum(\lambda_i + \alpha_i) + \sum(\mu_i - \alpha_i) \qquad \begin{pmatrix} \lambda_i \geqq \mu_i \geqq \alpha_i \geqq 0 \\ \text{oder } 0 \geqq \alpha_i \geqq -\lambda_i \geqq -\mu_i \end{pmatrix} \tag{21}$$

zerlegt werden kann.

Man erhält also eine Einschränkung: nur ganz bestimmte Darstellungen (d. h. Termsysteme), durchaus nicht alle, kommen für das Molekül in Frage, wenn die Termsysteme der Atome vorgegeben sind.

Für den Spezialfall $\lambda_i \leqq 2$, $\mu_i \leqq 2$, $\nu_i \leqq 2$, der in Wirklichkeit allein vorkommt, ist die Aussage (21) mit der Formulierung äquivalent, welche ich l. c. II Satz I, II, III angegeben habe. Wenn alle $\alpha_i = 0$ sind, so liegt der Fall vor, daß keine Valenzbindung stattgefunden hat; wenn ein $\alpha_i = 1$, alle übrigen $= 0$ sind, so bedeutet das den Fall, der l. c. als Einfachbindung gedeutet wurde; wenn zwei $\alpha_i = 1$, alle übrigen $= 0$ sind, so besteht Doppelbindung usw. Obige Ungleichungen verlangen, daß $0 \leqq \alpha_i \leqq 1$ ist, und zwar können höchstens so viele $\alpha_i = 1$ sein, als die Valenzzahl (d. h. die Anzahl der Einsen in der Zerlegung) desjenigen Atoms beträgt, welches die kleinere Wertigkeit besitzt. Es können somit nur diejenigen Termsysteme auftreten, deren zugeordnete Zerlegung durch Zusammenfassen von Einsen der Zerlegungen verschiedener Atome zu Zweien entstehen. Das aber sind gerade die Möglichkeiten, welche l. c. durch reine Symmetriebetrachtungen gefunden und gedeutet wurden und die denselben formalen Verknüpfungsregeln gehorchen, wie sie die Chemie ihrem Valenzbegriff beilegt.

Anstatt die von 0 verschiedenen Determinantenelemente von (17) unmittelbar auszurechnen, bestimme ich den Rang der noch übrigbleibenden irreduziblen Determinanten (20). Ich behaupte, er ist $= 1$ für die allein physikalisch interessierenden Darstellungen, die durch die Zerlegungen in positive Summanden $\leqq 2$ beschrieben werden**.

---

* J. Schur, Berl. Ber. 1908, S. 664 (3).

** Die genaue Abgrenzung des Satzes konnte ich nicht finden, er gilt bis $n + m = 5$ für alle Darstellungen, aber wie ein Gegenbeispiel für den Fall $n + m = 6$ zeigt, nicht allgemein.

Das beweise ich durch eine Abzählung.

Ein Atom von der Elektronenzahl n, der Valenzzahl* v (= Anzahl der Einsen in der Zerlegung von n in Summanden $\leqq 2$), also der Zerlegung

$$\lambda \equiv \underbrace{2+2+\cdots 2}_{\frac{n-v}{2}} + \underbrace{1+1+\cdots 1}_{v}$$

hat den Entartungsgrad**

$$f_\lambda \equiv f(n, v) = \binom{n+1}{\frac{n-v}{2}} \frac{v+1}{n+1}. \tag{3a}$$

Das andere Atom von m ($\geqq n$) Elektronen habe die Wertigkeit w, sein Entartungsgrad ist

$$f(m, w) = \binom{m+1}{\frac{m-w}{2}} \frac{w+1}{m+1}.$$

Es gibt $f(n, v)$ Zustände verschiedener Energie des ersten Atoms [jeder wieder $f(n, v)$-fach entartet], die sich durch die sonstigen Quantenzahlen nicht voneinander unterscheiden und zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören (§ 2). Ebenso hat das andere Atom $f(m, w)$ verschiedene Energiewerte. Es gibt also jedenfalls

$$f(n, v),\ f(m, w)$$

physikalisch verschiedene Paare von Atomen, die im Grenzfall schwacher Wechselwirkung zusammen gewiß verschiedene Gesamtenergie haben. Die Zerlegungen, welche für das Gesamtsystem in Frage kommen, werden durch (21) angegeben. Es ist suggestiver, hier die chemische Sprechweise zu benutzen, dann besagt (21), es gibt beim Zusammenwirken eines v-wertigen und eines w-wertigen Atoms ein Gesamtsystem, welches entweder $v+w$ freie Valenzen hat (keine Valenzabsättigung), oder $v+w-2$ freie Valenzen (1-fache Bindung) oder $v+w-4, \cdots v+w-2k$ (k-fache Bindung) usw., bis alle Valenzen wenigstens eines Atoms abgesättigt sind.

---

* l. c. II § 4.

** Falls d Zellen doppelt besetzt sind, ist hier n durch $n-2d$ zu ersetzen. [E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927 (19)], also

$$f(n, v, d) \equiv f(n-2d, v) = \binom{n-2d+1}{\frac{n-2d-v}{2}} \cdot \frac{v+1}{n-2d+1},$$

alles übrige bleibt davon unberührt, wir sehen deshalb im Text hiervon ab.

Sei das entstehende Gesamtsystem x-wertig, so hat es $f(n+m, x)$ verschiedene Energiestufen. Die Behauptung lautet: genau je eines dieser Energieniveaus muß von einem und genau einem Atompaar herrühren.

1. Das Gesamtsystem kann durch 0-fache Bindung entstehen, dazu muß die Summe der Valenzzahlen der Atome $v + w = x$ sein. Die Anzahl solcher Paare ist

$$\sum_k f(n, n-2k) \cdot f(m, x+2k-n) \qquad (n \geqq 2k \geqq n-x).$$

2. Durch 1-fache Bindung. Dazu muß die Summe der Valenzzahlen der Atome $v + w = +2$ sein und jedes Atom einzeln mindestens 1-wertig sein. Die Anzahl dieser Paare ist

$$\sum_k f(n, n-2k) \cdot f(m, x+2k-n+2) \quad (n-1 \geqq 2k \geqq n-x-1).$$

3. Durch Doppelbindung. Dazu muß $v + w = x + 4$, $v \geqq 2$, $w \geqq 2$ sein. Die Anzahl verschiedener Paare ist

$$\sum_k f(n, n-2k) \cdot f(m, x+2k-n+4) \quad (n-2 \geqq 2k \geqq n-x-2) \text{ usw.}$$

Insgesamt erhält man so

$$\sum_k \sum_j f(n, n-2k)\ f\big(m, x+2(k+j)-n\big) \begin{cases} (n-j \geqq 2k \geqq n-x-j \\ n+m-x \geqq 2j \geqq 0 \\ 2n \geqq 2j \geqq 0) \end{cases}$$

verschiedene Energieniveaus der Atompaare, welche zu einem Molekül mit x freien Valenzen führen können. Sollte beim Berücksichtigen der Wechselwirkung keine weitere Aufspaltung auftreten — d. h. sollte das betreffende irreduzible Säkularproblem eines Atompaares genau eine Lösung liefern, also vom Range 1 sein —, dann müßte obige Summe $= f(n+m, x)$ sein:

$$\sum_k \sum_j f(n, n-2k)\ f\big(m, x+2(k+j)-n\big) = f(n+m, x). \quad (22)$$

Das ist in der Tat für die in (3a) angegebene Funktion $f(n, v)$ der Fall. Da es nicht denkbar ist, daß zwei Atome in einem dieser Zustände zu gar keinem Zustande des Gesamtsystems Anlaß geben, kann die Zuordnung zwischen möglichen Paaren und den vorhandenen Molekülzuständen nur eineindeutig sein.

Jedes der noch übrigbleibenden „irreduziblen" Säkularprobleme (20) liefert also nur eine einzige Lösung, es ist vom Range 1. Die Lösung ist im übrigen stets vom richtigen Entartungsgrade

$$f_\nu = f(n+m, x),$$

denn die Darstellung ${}^{\nu}a_R$ kommt in a_R ebensooft vor, wie ihr Grad beträgt, nämlich f_ν-mal. Man hat also stets f_ν äquivalente Säkularprobleme (20) vom Grade f_ν, aber vom Range 1. Ich habe zu seiner Auflösung keine Gleichung f_ν-ten, sondern nur eine solche ersten Grades zu lösen.

Ist also der Zustand der Atome einzeln in dem § 2 präzisierten Sinne* genau charakterisiert, so bedarf es zur weiteren Charakteristik der auftretenden Molekülzustände** einzig der Angabe des Termsystems, d. h. der Angabe der Bindungsart der beiden Atome, ob Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung oder gar keine Bindung vorliegt. Die Vieldeutigkeit, welche die chemische Strichsymbolik kennt und beschreibt, ist somit tatsächlich die einzige, welche auch von der Quantenmechanik für die Reaktionsmöglichkeiten der Atome gefordert wird.

§ 4. Die Dissoziationsenergie in erster Näherung. Die Lösungen ε der Säkulargleichungen, welche aus der Forderung des Verschwindens sämtlicher $\frac{(n+m)!}{n!\,m!}\, f_\lambda f_\mu$-reihigen Unterdeterminanten von (14) oder (17) bzw. der einreihigen Unterdeterminanten von (20) gewonnen werden, hat man als erste Näherung der Wechselwirkungsenergie zu betrachten, welche ihrerseits noch von dem als Parameter behandelten Abstand r der Atome abhängig ist. Den Wert dieser Energie an einem etwaigen Minimum wird man als erste Näherung der Dissoziationsenergie ansehen.

1. Für den Fall des allgemeinen n-Körperproblems hat W. Heitler*** bemerkt, daß der Schwerpunkt sämtlicher f_σ Störungsenergien ${}^{\sigma}\varepsilon^{\beta}$, die zu ein und demselben Termsystem σ gehören, durch die Charaktere der symmetrischen Gruppe dargestellt werden kann. Die Summe der f_σ Lösungen des Säkularproblems

$$\left| \sum_R {}^{\sigma}a_R^{ik} J_R - {}^{\sigma}\varepsilon\, \delta_{ik} \right| = 0 \qquad i, k = 1, 2 \ldots f_\sigma \tag{20a}$$

ist ersichtlich die Spur der Matrix $\left\| \sum_R {}^{\sigma}a_R^{ik} J_R \right\|$:

$$\sum_{\beta=1}^{f_\sigma} {}^{\sigma}\varepsilon^{\beta} = \sum_{R=E}^{n!} \sum_{i=1}^{f_\sigma} {}^{\sigma}a_R^{ii} J_R,$$

* Hierbei wird allerdings in einer sehr unphysikalischen Weise die relative Richtungsquantelung der l-Vektoren umgangen. Um sie zu berücksichtigen, wäre ein genaueres Eingehen auf den Zusammenhang von Drehgruppe und symmetrischer Gruppe nötig. Ich möchte hier diese Fragen nicht näher berühren.

** Natürlich ohne Berücksichtigung von Kernschwingung und -rotation.

*** W. Heitler, ZS. f. Phys. **46**, 47, 1927.

und die hierin auftretende Spur $\sum_{i=1}^{o} {}^{o}a_R^{ii}$ ist die für die Theorie der Darstellung grundlegende Größe ${}^{o}\chi_R$, welche als „Charakter" bezeichnet wird und die ohne explizite Kenntnis der betreffenden Darstellung durch zahlreiche Relationen, denen sie genügt, unmittelbar berechnet werden kann. Man kann somit für den Mittelwert $\overline{{}^{o}\varepsilon}$ aller Lösungen von (20a) einfach schreiben:

$$\overline{{}^{o}\varepsilon} = \frac{1}{f_o} \sum_{\beta} {}^{o}\varepsilon^{\beta} = \frac{1}{f_o} \sum_{R} {}^{o}\chi_R J_R. \tag{23}$$

Solange man keinen Anhalt für die Größe der Abweichung der einzelnen ${}^{o}\varepsilon^{\beta}$ vom Mittelwert (23) besitzt, ist allerdings die Anwendbarkeit dieser Formel sehr begrenzt, und tatsächlich sind im allgemeinen diese Abweichungen von derselben Größenordnung wie die ${}^{o}\varepsilon^{\beta}$ selbst.

2. Unser Problem (20) unterscheidet sich von dem allgemeinen n-Körperproblem (20a) durch die inneren Abhängigkeiten, welche wir als Aussagen über den Rang der „irreduziblen" Determinanten (20) in § 3 formulierten. Man erhält für jede irreduzible Darstellung ${}^{r}a_R^{ik}$ nur einen einzigen Eigenwert ${}^{r}\varepsilon$; der Mittelwert $\overline{{}^{r}\varepsilon}$ ist somit hier identisch mit diesem einzigen ${}^{r}\varepsilon$. Er wird gegeben durch (23), allerdings nur bis auf einen Zahlenfaktor $\frac{f_\lambda f_\mu}{n!\, m!}$, welcher davon herrührt, daß in der Determinante (13) die Unbekannte ε auch außerhalb der Diagonalen auftritt, weil die Eigenfunktionen nicht alle orthogonal sind, und infolgedessen erscheint ε beim Ausreduzieren (20) mit dem Faktor $\frac{n!\, m!}{f_\lambda f_\mu}$ versehen. Man erhält für die Wechselwirkungsenergie ${}^{r}\varepsilon$ der Atome:

$$ {}^{r}\varepsilon = \frac{f_\lambda f_\mu}{n!\, m!} \sum_{R}^{(n+m)!} {}^{r}\chi_R J_R. \tag{24}$$

Auf eines möchte ich hierbei hinweisen: Beim allgemeinen n-Körperproblem kann man sich bei der Ausrechnung des Schwerpunktes der Störungsenergie auf diejenigen Glieder von (23) beschränken, bei denen R entweder die identische Transformation E oder die Klasse der Transpositionen von zwei Elementen durchläuft: Alle anderen J_R verschwinden wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen, weil die Störungsenergie sich additiv aus Summanden $\frac{e^2}{r_{ik}}$ zusammensetzt, die jeweils von nur zwei Variablen abhängen. Infolgedessen braucht man dort bloß die

Charaktere ${}^{0}\chi_E$ und ${}^{0}\chi_{(12)}$ zu kennen, alle übrigen Glieder der Summe (23) verschwinden. Hier hingegen trifft es nicht zu, daß die Eigenfunktionen orthogonal sind, und die Glieder J_R sind im allgemeinen sämtlich von Null verschieden. In der Summe (24) kann dementsprechend nichts weggelassen werden.

Bei den bisherigen Betrachtungen war zunächst angenommen worden, daß die Eigenfunktionen des einen Atoms am Orte des anderen Atoms exakt verschwinden, und daß infolgedessen alle diejenigen Integrale Δ_R identisch verschwinden, in denen R eine Permutation bedeutet, welche nicht nur die Argumente jedes Atoms für sich permutiert. Es war einzig darauf Rücksicht genommen worden, daß $\Psi(E)$ nicht orthogonal auf $\Psi(QP)$ steht, wenn Q eine Permutation der n ersten, P eine solche der m letzten Argumente ist.

3. In Wirklichkeit sind im allgemeinen die Eigenfunktionen des einen Atoms am Orte des anderen nicht völlig abgeklungen; es sind also die übrigen Integrale Δ_R nur genähert Null, und die bei H_2 ausgeführten Rechnungen haben gezeigt, daß bereits in der hier beabsichtigten Näherung der Einfluß dieser Glieder Δ_R keineswegs vernachlässigt werden kann.

Es erscheint also die Unbekannte ε in sämtlichen Elementen der Determinante

$$| J_{R^{-1}S} - \varepsilon \Delta_{R^{-1}S} |.$$

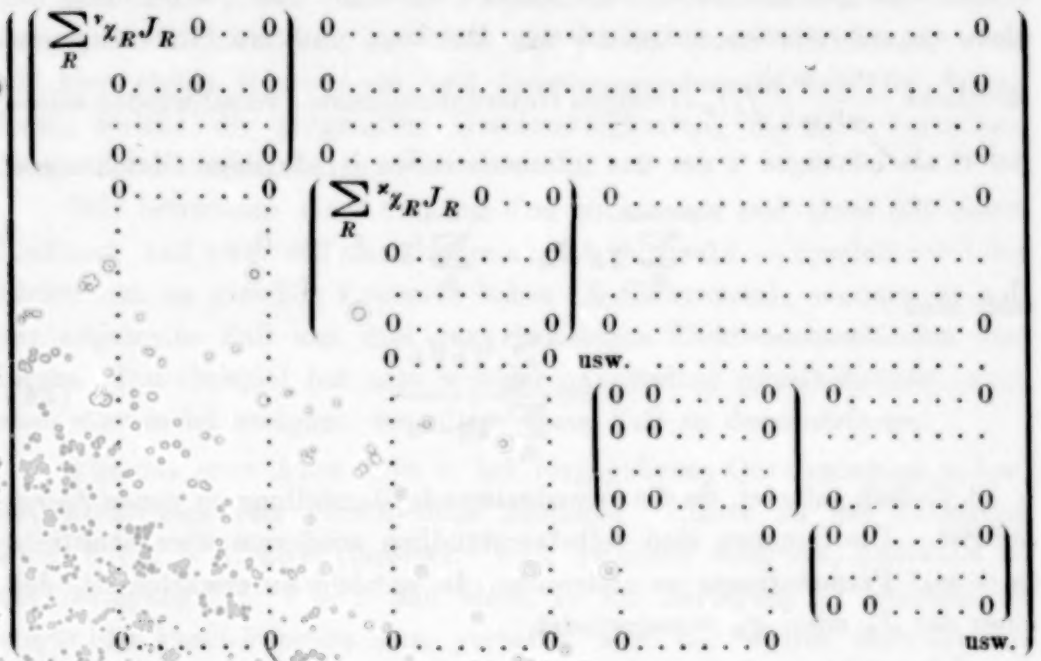
Das bedeutet aber keine nennenswerte Komplikation; man kann auch von diesem Säkularproblem die exakten Lösungen ohne weiteres angeben.

Da die Matrizenelemente $\Delta_{R^{-1}S}$ dieselben Transformationseigenschaften haben wie die $J_{R^{-1}S}$, gelten alle Aussagen über den Rang und die Eigenwerte von $\| J_{R^{-1}S} \|$ auch für $\| \varepsilon \cdot \Delta_{R^{-1}S} \|$, und zwar vollzieht sich für beide Matrizen die Reduktion auf ihre irreduziblen Bestandteile durch die gleiche kanonische Transformation*. Für $\| J_{R^{-1}S} \|$ hat der einzige der Darstellung $\nu \equiv \sum \nu_i$ entsprechende Eigenwert den Wert $\sum_R {}^{\nu}\chi_R J_R$; entsprechend hat $\| \Delta_{R^{-1}S} \|$ für die Darstellung $\nu \equiv \sum \nu_i$ einzig den Eigenwert $\sum_R {}^{\nu}\chi_R \Delta_R$.

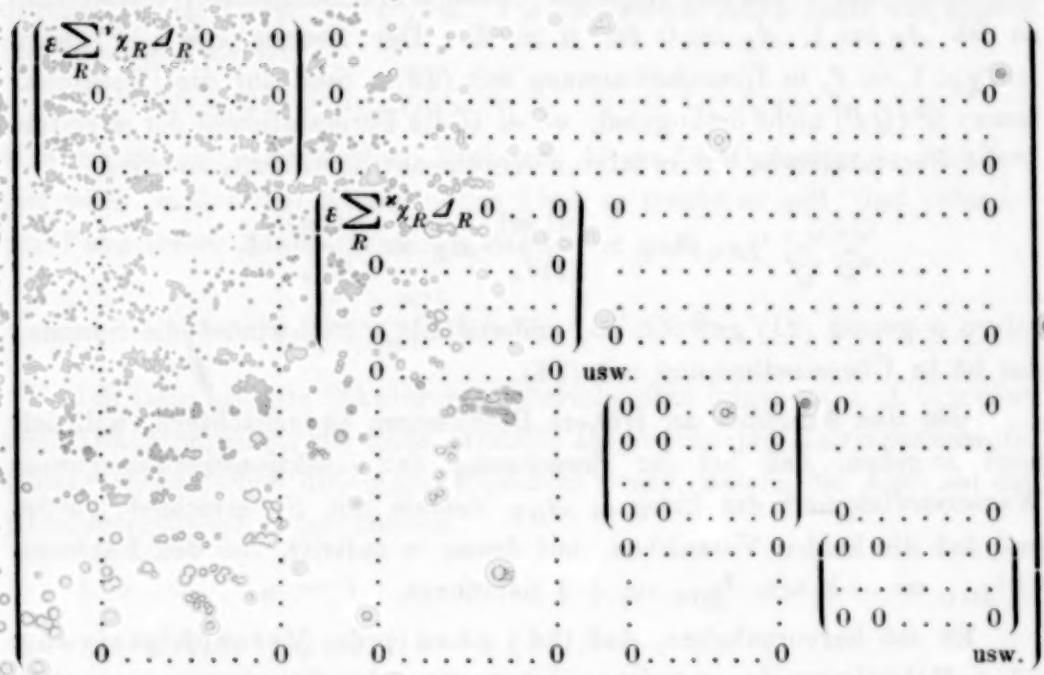
---

* Den Übergang von (14) zu (17) kann man als kanonische Transformation auffassen.

Dem Übergang von $\|J_{R\,1\,S}\|$ zu *



korrespondiert für die Matrix $\|\varepsilon \Delta_{R\,1\,S}\|$ der Übergang zu



* In der folgenden Darstellung sind links oben die irreduziblen Bestandteile eingezeichnet, die laut (22) vom Range 1 sind, rechts unten diejenigen, welche gemäß (19) vom Range Null sind. Die übrigen interessieren uns nicht.

Wenn man die Differenz dieser Matrizen $\| J_{R^{-1}S} - \varepsilon \Delta_{R^{-1}S} \|$ als Ganzes im gleichen Sinne transformiert, so erhält man die Differenz der oben angeschriebenen ausreduzierten Matrizen, und die Forderung, daß sämtliche $\frac{(n+m)!}{n!\, m!} f_\lambda f_\mu$-reihigen Unterdeterminanten verschwinden sollen, liefert als Lösungen ${}^\nu\varepsilon$ der uns interessierenden irreduziblen Gleichungen:

$$ {}^\nu\varepsilon \sum_R^{(n+m)!} {}^\nu\chi_R \Delta_R - \sum_R^{(n+m)!} {}^\nu\chi_R J_R = 0, $$

oder also

$$ {}^\nu\varepsilon = \frac{\sum_R {}^\nu\chi_R J_R}{\sum_R {}^\nu\chi_R \Delta_R}. \tag{24'} $$

${}^\nu\varepsilon$ ist f_ν-fach entartet, da die ausreduzierende Darstellung ${}^\nu a$ genau f_ν-mal auftritt. Die Summen sind selbstverständlich wiederum über sämtliche $(n+m)!$ Permutationen zu erstrecken, da es nicht zu erwarten ist, daß eines der J_R oder Δ_R verschwindet.

Ich möchte noch bemerken, daß die früheren Formeln für den Fall teilweise oder vollständig orthogonaler Eigenfunktionen in der Formel (24') enthalten sind: Sind die Eigenfunktionen alle aufeinander orthogonal, so ist $\Delta_E = 1$, $\Delta_R = 0$ für $R \neq E$. Der Nenner von (24') wird $= {}^\nu\chi_E \cdot 1 = f_\nu$ in Übereinstimmung mit (23). Sind nur die Eigenfunktionen $\Psi(QP)$ nicht orthogonal, wobei Q die Permutationen der n ersten, P die Permutationen der m letzten Argumente durchläuft, so wird

$$ \sum_P^{n!} \sum_Q^{m!} {}^\nu\chi_{PQ} \Delta_{PQ} = \frac{n!\, m!}{f_\lambda f_\mu} \cdot \Delta_E = \frac{n!\, m!}{f_\lambda f_\mu} \cdot 1, $$

sofern ν gemäß (21) gewählt ist, anderenfalls verschwindet die Summe; das ist in Übereinstimmung mit (24).

Um den Anschluß an frühere Rechnungen zu erleichtern, will ich noch angeben, daß bei der Berechnung der Reaktionsweisen zweier Wasserstoffatome* das Integral $\Delta_{(12)}$ damals mit S bezeichnet wurde, und daß die beiden Vorzeichen, mit denen es auftritt, von den Faktoren ${}^{1+1}\chi_{(12)} = -1$ bzw. ${}^{2}\chi_{(12)} = +1$ herrühren.

Es ist hervorzuheben, daß (24') ohne jede Vernachlässigung oder Mittelung die exakten Lösungen des Säkularproblems (14) angibt.

---

* l. c. I (10), (11).

II. Spezieller Teil.

§ 5. Beispiele. Es wird vielleicht das Verständnis der Zuordnungen der Molekülterme zu denen der Atome etwas erleichtern, wenn ich hier einige Rechnungen und Zuordnungsschemata explizite folgen lasse, welche die prägnanten Gesetzmäßigkeiten, die hier herrschen, deutlich vor Augen führen.

Wir betrachten ein Atom mit drei Elektronen und eines mit einem Elektron, und zwar soll das erstere nicht — wie Li — speziell zwei der Elektronen im gleichen Zustande haben (*K*-Elektronen), sondern es soll der allgemeine Fall von drei ganz beliebigen Elektronenzuständen vorliegen. Das Beispiel hat also weniger unmittelbar physikalisches Interesse, aber es ist geeignet, den allgemeinen Fall zu demonstrieren.

Für das erste Atom gibt es bei vorgegebenen Quantenzahlen n, l, m_l der Elektronen vier verschiedene Zustände. Einen zu der Zerlegung $3 = 1 + 1 + 1$, zwei (ihrerseits noch zweifach entartete) Zustände zu der Zerlegung $3 = 2 + 1$ und einen zu der Zerlegung 3; letzterer ist wegen des Pauli-Prinzips zwar verboten, aber wir wollen auch ihn mit behandeln.

Ich beschreibe dementsprechend die Eigenfunktionen des ersten Atoms durch ${}^{1+1+1}\psi$, ${}^{2+1}\psi^1$, ${}^{2+1}\psi^2$, ${}^{3}\psi$. Für das zweite Atom laute die Eigenfunktion ${}^{1}\varphi$. Es ist

$$f_{1+1+1} = 1, \quad f_{1+2} = 2, \quad f_3 = 1, \quad f_1 = 1.$$

Man erhält vier verschiedene Probleme $4! = 24$. Ordnung, je nachdem mit welchem der vier Atome ψ das Atom φ reagieren soll; und zwar ist der Rang dieser Säkularprobleme der Reihe nach

$$\frac{(n+m)!}{n!\,m!} f_\lambda f_\mu = 4, 8, 8, 4.$$

Ich lasse hier die Säkularunterdeterminanten folgen. n, a, A, C, ν usw. sind Abkürzungen für die nicht explizite ausgerechneten Matrizenelemente. Linker Hand stehen diejenigen Eigenfunktionen, welche die Auswahl der Unterdeterminanten beschreiben.

1. $\lambda = 3, \quad \mu = 1.$

$$\begin{array}{l|cccc|} {}^{3}\psi(1,2,3)\,{}^{1}\varphi(4) & n-\varepsilon & a & a & a \\ {}^{3}\psi(2,3,4)\,{}^{1}\varphi(1) & a & n-\varepsilon & a & a \\ {}^{3}\psi(3,4,1)\,{}^{1}\varphi(2) & a & a & n-\varepsilon & a \\ {}^{3}\psi(4,1,2)\,{}^{1}\varphi(3) & a & a & a & n-\varepsilon \end{array} = 0$$

mit den Lösungen

$$^4\varepsilon = n + 3a,$$
$$^{3+1}\varepsilon = n - a \text{ (dreifach entartet).}$$

2. $\lambda = 2 + 1, \quad \mu = 1.$

$$\begin{vmatrix}
^{2+1}\psi^1(\overline{1,2},3)\,^1\varphi(4) & N-\varepsilon & A & C & A & -\frac{N-\varepsilon}{2} & C & -(A+C) & -2A \\
^{2+1}\psi^1(\overline{2,3},4)\,^1\varphi(1) & A & N-\varepsilon & A & C & -2A & -\frac{N-\varepsilon}{2} & C & -(A+C) \\
^{2+1}\psi^1(\overline{3,4},1)\,^1\varphi(2) & C & A & N-\varepsilon & A & -(A+C) & -2A & -\frac{N-\varepsilon}{2} & C \\
^{2+1}\psi^1(\overline{4,1},2)\,^1\varphi(3) & A & C & A & N-\varepsilon & C & -(A+C) & -2A & -\frac{N-\varepsilon}{2} \\
^{2+1}\psi^1(\overline{3,2},1)\,^1\varphi(4) & -\frac{N-\varepsilon}{2} & -2A & -(A+C) & C & N-\varepsilon & A & C & A \\
^{2+1}\psi^1(\overline{4,3},2)\,^1\varphi(1) & C & -\frac{N-\varepsilon}{2} & -2A & -(A+C) & A & N-\varepsilon & A & C \\
^{2+1}\psi^1(\overline{1,4},3)\,^1\varphi(2) & -(A+C) & C & -\frac{N-\varepsilon}{2} & -2A & C & A & N-\varepsilon & A \\
^{2+1}\psi^1(\overline{2,1},4)\,^1\varphi(3) & -2A & -(A+C) & C & -\frac{N-\varepsilon}{2} & A & C & A & N-\varepsilon
\end{vmatrix} = 0$$

mit den Lösungen:

$$^{2+1+1}\varepsilon^1 = N + \tfrac{2}{3}(5A + C) \text{ (dreifach entartet),}$$
$$^{3+1}\varepsilon^1 = N - 2(A + C) \text{ (dreifach entartet),}$$
$$^{2+2}\varepsilon^1 = N - 2(A - B) \text{ (zweifach entartet).}$$

2a. $\lambda = 2 + 1$, $\mu = 1$ ist noch mit dem Zustand $^{2+1}\psi^2$ zu berechnen. Die Determinante sieht genau so aus wie die unter 2., nur die numerische Größe der A, C, N ist eine andere; das sei durch einen Strich kenntlich gemacht; dann lauten die Lösungen:

$$^{2+1+1}\varepsilon^2 = N' + \tfrac{2}{3}(5A' + C') \text{ (dreifach entartet),}$$
$$^{3+1}\varepsilon^2 = N' - 2(A' + C') \text{ (dreifach entartet),}$$
$$^{2+2}\varepsilon^2 = N' - 2(A' - C') \text{ (zweifach entartet).}$$

3. $\lambda = 1+1+1, \quad \mu = 1.$

$$\begin{vmatrix} {}^{1+1+1}\psi(1,2,3)\,\varphi(4) & \nu-\varepsilon & \alpha & -\alpha & \alpha \\ {}^{1+1+1}\psi(2,3,4)\,\varphi(1) & \alpha & \nu-\varepsilon & \alpha & -\alpha \\ {}^{1+1+1}\psi(3,4,1)\,\varphi(2) & -\alpha & \alpha & \nu-\varepsilon & \alpha \\ {}^{1+1+1}\psi(4,1,2)\,\varphi(3) & \alpha & -\alpha & \alpha & \nu-\varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Die Eigenwerte lauten:

$${}^{2+1+1}\varepsilon = \nu + \alpha \quad \text{(dreifach entartet)},$$

$${}^{1+1+1+1}\varepsilon = \nu - 3\alpha \quad \text{(einfach)}.$$

Die Eigenwerte ordnen sich in folgendes Schema*:

Termsystem des Moleküls	Anzahl der verschiedenen Terme	Entartungsgrad jedes von diesen	Termsysteme der Atome			
			$(3)+1$	$(2+1)^1+1$	$(2+1)^2+1$	$(1+1+1)+1$
$1+1+1+1$	1	1	–	–	–	$\nu-3\alpha$
$1+1+2$	3	3	–	$N+\frac{2}{3}(5A+C)$	$N'+\frac{2}{3}(5A'+C')$	$\nu+\alpha$
$2+2$	2	2	–	$N-2(A-C)$	$N'-2(A'-C')$	–
$3+1$	3	3	$n-a$	$N-2(A+C)$	$N'-2(A'+C')$	–
4	1	1	$n+3a$	–	–	–

Hier wird deutlich, wie sich die verschiedenen Terme einer und derselben irreduziblen Darstellung der Molekel **einzeln** auf verschiedene Atompaare verteilen, so daß nicht mehr als ein Molekelterm vorgeschriebener Darstellungseigenschaft von einem herausgegriffenen Atompaar stammt. Auch hinsichtlich des Entartungsgrades herrscht Übereinstimmung, denn jeder von den Teilsäkularproblemen gelieferte Term hat bereits den richtigen Entartungsgrad.

Ich will noch die Formel (24) verifizieren, welche die Eigenwerte des Säkularproblems unmittelbar liefert. Ich begnüge mich mit dem Fall 2. Dazu schreibe ich sämtliche 4! Matrizenelemente $J_P = J_{R^{-1}S}$ auf, und zwar klassenweise, dahinter ihre Summen über die einzelnen Klassen und die zugehörigen Gruppencharaktere, unten steht die Energie.

* Die Terme unterhalb der punktierten Linie scheiden wegen des Pauli-Prinzips aus.

P	J_P	Summiert über die ganze Klasse	$^{3+1}\chi_P$	$^{2+2}\chi_P$	$^{2+1+1}\chi_P$
E	N	N	3	2	3
(1 2)	N	$-4A-2C$	1	0	-1
(1 3)	$-\frac{N}{2}$				
(1 4)	$-A-C$				
(2 3)	$-\frac{N}{2}$				
(3 4)	$-2A$				
(4 2)	$-A-C$				
(1 2 3)	$-\frac{N}{2}$	$-N+2A-2C$	0	-1	0
(1 3 2)	$-\frac{N}{2}$				
(1 3 4)	A				
(1 4 3)	A				
(2 3 4)	A				
(2 4 3)	A				
(1 2 4)	$-A-C$				
(1 4 2)	$-A-C$				
(1 2)(3 4)	$-2A$	$-2A+2C$	-1	2	-1
(1 3)(4 2)	C				
(1 4)(2 3)	C				
(1 2 3 4)	A	$4A+2C$	-1	0	1
(1 2 4 3)	A				
(1 3 2 4)	C				
(1 3 4 2)	A				
(1 4 2 3)	C				
(1 4 3 2)	A				
$\sum_P^{(n+m)!} J_P\,{}^{\nu}\chi_P$			$3N-6A-6C$	$3N-6A+6C$	$3N+10A+2C$
${}^{\nu}\varepsilon = \frac{f_\lambda f_\mu}{n!\,m!}\sum J_P\,{}^{\nu}\chi_P$			$N-2(A+C)$	$N-2(A-C)$	$N+\frac{2}{3}(5A+C)$

Man erhält in der Tat die Eigenwerte des oben behandelten achtreihigen Säkularproblems.

§ 6. Doppelt- und Mehrfachbindung. Es ist von der Erfahrung wiederholt belegt worden, daß die Mehrfachbindungen — entgegen dem, was man erwarten möchte — durchaus nicht immer fester sind als Einfachbindungen, ja daß sie sich häufig durch besondere Instabilität auszeichnen (in der Reihe $CH_3—CH_3$, $CH_2{=}CH_2$, $CH{\equiv}CH$ findet keine Verfestigung proportional der Anzahl der Bindungen statt). Einer Theorie, die bei den Bindungen irgendwie an sich superponierende Kräfte

denkt, wird diese Tatsache Schwierigkeiten bereiten, denn man vermutet, daß die theoretische Voraussage Additivität oder zumindest Anwachsen der Bindungsenergie mit der Anzahl der eingegangenen Bindungen liefert.

Aus den folgenden primitiven Beispielen kann man jedenfalls so viel erkennen, daß der quantentheoretische Mechanismus der Mehrfachbindung wesentlich verwickelter ist, daß nicht nur von Additivität der Energien keine Rede sein kann, daß vielmehr im Gegenteil Glieder auftreten, welche unter Umständen durchaus geeignet sind, das Eingehen einer Mehrfachbindung unmöglich zu machen.

1. Zwei zweiwertige Atome von je zwei Elektronen. $\lambda = 1 + 1$, $\mu = 1 + 1$. Man hat drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten der Atome, entsprechend den Zerlegungen

$$\nu = 1 + 1 + 1 + 1 \quad \text{(keine Valenzbindung)},$$
$$\nu = 2 + 1 + 1 \quad \text{(Einfachbindung)},$$
$$\nu = 2 + 2 \quad \text{(Doppeltbindung)},$$

für das Gesamtsystem. In der folgenden Tabelle kennzeichne ich in der ersten Spalte links die Permutationsklassen $\mathfrak{C}$ durch einen Vertreter, in der nächsten Spalte stehen die über die einzelnen Klassen $\mathfrak{C}$ summierten J_R, rechts daneben die in Frage kommenden Charaktere, welche zu den betreffenden Klassen gehören.

$\mathfrak{C}$	$\sum_{\mathfrak{C}} J_R$	$^{1+1+1+1}\chi_{\mathfrak{C}}$	$^{2+1+1}\chi_{\mathfrak{C}}$	$^{2+2}\chi_{\mathfrak{C}}$
E	N	1	3	2
(1 2)	$-2N+4a$	-1	-1	0
(1 2) (3 4)	$N+2b$	1	-1	2
(1 2 3)	$-8a$	1	0	-1
(1 2 3 4)	$4a-2b$	-1	1	0
	$\sum_R^{4!} \chi_R J_R =$	$4N-16a+4b$	$4N-4b$	$4N+8a+4b$

Hier ist zur Abkürzung

$$N = \int V \psi^2(1,2)\, \varphi^2(3,4)\, d\tau,$$
$$a = \int V \psi(1,2)\, \varphi(3,4)\ \psi(1,4)\, \varphi(3,2)\, d\tau,$$
$$b = \int V \psi(1,2)\, \varphi(3,4)\ \psi(3,4)\, \varphi(1,2)\, d\tau$$

gesetzt. Man erhält wegen $\frac{f_\lambda \cdot f_\mu}{n!\,m!} = \frac{1 \cdot 1}{2!\,2!} = \frac{1}{4}$

$$^{1+1+1+1}\varepsilon = N - 4a + b,$$
$$^{2+1+1}\varepsilon = N - b,$$
$$^{2+2}\varepsilon = N + 2a + b.$$

Man wird geneigt sein, die Anziehung für den Fall der Einfachbindung dem Gliede $-b$ zuzuschreiben, dann aber besagt das Glied $+b$ bei Doppelbindung jedenfalls Abstoßung, und es hängt völlig von den jeweils vorliegenden quantitativen Verhältnissen ab, ob diese Abstoßung durch das Gied $+2a$ kompensiert werden kann, so daß Anziehung resultiert. Daß diese Anziehung größer oder gar ausgerechnet doppelt so groß sei als bei Einfachbindung, kann man jedenfalls nicht behaupten.

Berücksichtigt man, wie es richtiger ist, daß sämtliche Eigenfunktionen nur annähernd orthogonal sind, so erhält man gemäß (24')

$$^{1+1+1+1}\varepsilon = \frac{N-4a+b}{1-4\alpha+\beta},$$

$$^{2+1+1}\varepsilon = \frac{N-b}{1-\beta},$$

$$^{2+2}\varepsilon = \frac{N+2a+b}{1+2\alpha+\beta}.$$

Hierbei ist

$$\alpha = \int \psi(1,2)\,\varphi(3,4)\,\psi(1,4)\,\varphi(3,2)\,d\tau,$$

$$\beta = \int \psi(1,2)\,\varphi(3,4)\,\psi(3,4)\,\varphi(1,2)\,d\tau.$$

Die Sauerstoffmolekel scheint ein Beispiel dafür zu sein, daß unter Umständen die Einfachbindung vor der Doppeltbindung energetisch bevorzugt sein kann*. Aus den Messungen des für O_2 charakteristischen Paramagnetismus geht unzweifelhaft hervor**, daß der Normalzustand des Moleküls dem Triplettsystem angehört (^3S-Zustand), und daß somit (siehe § 7) zwei freie Valenzen vorhanden sind und Einfachbindung besteht***.

2. Zwei dreiwertige Atome von je drei Elektronen. $\lambda = 1+1+1$; $\mu = 1+1+1$. Hier hat man vier Reaktionsmöglichkeiten für die Atome, entsprechend den Zerlegungen

$\nu = 1+1+1+1+1+1$ (keine Valenzbindung),
$\nu = 2+1+1+1+1$ (Einfachbindung),
$\nu = 2+2+1+1$ (Doppeltbindung),
$\nu = 2+2+2$ (Dreifachbindung),

---

* Hierauf machte mich Herr W. Pauli gesprächsweise aufmerksam.

** J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928.

*** Diese Auffassung erläutert wohl, weshalb bei Oxydationsprozessen vorzugsweise zwei Sauerstoffatome zuerst auf einmal gebunden werden, ohne daß Dissoziation der O_2-Molekel notwendig ist.

$\mathfrak{C}$	$\sum_{\mathfrak{C}} J_R$	$^{2+2+2}\chi_{\mathfrak{C}}$	$^{2+2+1+1}\chi_{\mathfrak{C}}$	$^{2+1+1+1+1}\chi_{\mathfrak{C}}$	$^{1+1+1+1+1+1}\chi_{\mathfrak{C}}$
E	N	5	9	5	1
(12)	$-6N+9a$	-1	-3	-3	-1
(12)(34)	$9N-18a+18b$	1	1	1	1
(12)(34)(56)	$9a+6c$	3	-3	1	-1
(123)	$4N-36a$	-1	0	2	1
(123)(45)	$-12N+36a-72b$	-1	0	0	-1
(123)(456)	$4N+36b$	2	0	-1	1
(1234)	$72a-18b$	1	1	-1	-1
(1234)(56)	$-36a+36b-18c$	-1	1	-1	1
(12345)	$-72a+72b$	0	-1	0	1
(123456)	$36a-72b+12c$	0	0	1	-1

Die vorstehende Tabelle enthält die Daten in derselben Anordnung wie im vorigen Beispiel.

Hierbei wurde gesetzt:

$$N = \int V \psi^2(1,2,3)\,\varphi^2(4,5,6)\,d\tau,$$

$$a = \int V \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(1,2,6)\,\varphi(4,5,3)\,d\tau,$$

$$b = \int V \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(1,5,6)\,\varphi(4,2,3)\,d\tau,$$

$$c = \int V \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(4,5,6)\,\varphi(1,2,3)\,d\tau;$$

unter Beachtung, daß $\frac{f_\lambda \cdot f_\mu}{n!\,m!} = \frac{1\,.\,1}{3!\,3!} = \frac{1}{36}$ ist, erhält man

$$^{2+2+2}\varepsilon = N + 3a + 3b + c,$$

$$^{2+2+1+1}\varepsilon = N + a - b - c,$$

$$^{2+1+1+1+1}\varepsilon = N - 3a - 3b + c,$$

$$^{1+1+1+1+1+1}\varepsilon = N - 9a + 9b - c.$$

Berücksichtigt man die Glieder

$$\alpha = \int \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(1,2,6)\,\varphi(4,5,3)\,d\tau,$$

$$\beta = \int \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(1,5,6)\,\varphi(4,2,3)\,d\tau,$$

$$\gamma = \int \psi(1,2,3)\,\varphi(4,5,6)\,\psi(4,5,6)\,\varphi(1,2,3)\,d\tau,$$

so erhält man

$$^{2+2+2}\varepsilon = \frac{N + 3a + 3b + c}{1 + 3\alpha + 3\beta + \gamma},$$

$$^{2+2+1+1}\varepsilon = \frac{N + a - b - c}{1 + \alpha - \beta - \gamma},$$

$$^{2+1+1+1+1}\varepsilon = \frac{N - 3a - 3b + c}{1 - 3\alpha - 3\beta + \gamma},$$

$$^{1+1+1+1+1+1}\varepsilon = \frac{N - 9a + 9b - c}{1 - 9\alpha + 9\beta - \gamma}.$$

$n=2$	2	1+1
E	1	1
(1 2)	1	−1

$n=3$	3	2+1	1+1+1
E	1	2	1
(1 2)	1	0	−1
(1 2 3)	1	−1	1

$n=4$	4	3+1	2+2	2+1+1	1+1+1+1
E	1	3	2	3	1
(1 2)	1	1	0	−1	−1
(1 2) (3 4)	1	−1	2	−1	1
(1 2 3)	1	0	−1	0	1
(1 2 3 4)	1	−1	0	1	−1

$n=5$	5	4+1	3+2	3+1+1	2+2+1	2+1+1+1	1+1+1+1+1
E	1	4	5	6	5	4	1
(1 2)	1	2	1	0	−1	−2	−1
(1 2) (3 4)	1	0	1	−2	1	0	1
(1 2 3)	1	1	−1	0	−1	1	1
(1 2 3) (4 5)	1	−1	1	0	−1	1	−1
(1 2 3 4)	1	0	−1	0	1	0	−1
(1 2 3 4 5)	1	−1	0	1	0	−1	1

$n=6$	6	5+1	4+2	3+3	4+1+1	3+2+1	3+1+1+1	2+2+2	2+2+1+1	2+1+1+1+1	1+1+1+1+1+1
E	1	5	9	5	10	16	10	5	9	5	1
(1 2)	1	3	3	1	2	0	−2	−1	−3	−3	−1
(1 2) (3 4)	1	1	1	1	−2	0	−2	1	1	1	1
(1 2) (3 4) (5 6)	1	−1	3	−3	−2	0	2	3	−3	1	−1
(1 2 3)	1	2	0	−1	1	−2	1	−1	0	2	1
(1 2 3) (4 5)	1	0	0	1	−1	0	1	−1	0	0	−1
(1 2 3) (4 5 6)	1	−1	0	2	1	−2	1	2	0	−1	1
(1 2 3 4)	1	1	−1	−1	0	0	0	1	1	−1	−1
(1 2 3 4) (5 6)	1	−1	1	−1	0	0	0	−1	1	−1	1
(1 2 3 4 5)	1	0	−1	0	0	1	0	0	−1	0	1
(1 2 3 4 5 6)	1	−1	0	0	1	0	−1	0	0	1	−1

Physikalisch ist freilich diesen Beispielen nicht sehr viel zu entnehmen, solange die Integrale a, b, c, α, β, γ nicht ausgewertet sind. Immerhin wird man sich an ihnen wohl einen gewissen Einblick in den Mechanismus der Reaktionsweisen der Atome untereinander und seine charakteristischen Gesetzmäßigkeiten verschaffen können.

Ich stelle hier einige Charaktere der symmetrischen Gruppe zusammen, welche für ähnliche Rechnungen sowie zur Bestimmung weiterer Charaktere von Nutzen sein können.

§ 7. Spektroskopische Kriterien der Valenzbindung. Es war früher* bereits der Zusammenhang entwickelt worden, welcher zwischen den Valenzzahlen eines Atoms und seiner spektroskopischen Multiplizität (der sogenannten magnetischen Feinstruktur) besteht: Die Wertigkeit hatte sich gleich der Resultierenden des Elektronendralls im schwachen äußeren Magnetfelde $\left(\text{gemessen in Einheiten } \frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}\right)$ und somit um 1 kleiner als die Multiplizität des betreffenden Atomzustandes ergeben.

Die Untersuchungen von Birge, Mulliken und Hund** der letzten Jahre haben nun gezeigt, daß bei der Klassifikation der Feinstrukturen der Molekülspektren ebenfalls die Hypothese des Elektronendralls von wesentlicher Bedeutung ist. Es ergab sich die Möglichkeit einer Termsymbolik der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle, welche der Russell-Saundersschen Atomtermsymbolik ähnlich ist und in welcher insbesondere zum Ausdruck gebracht wird, wie groß die Resultierende der Drallvektoren aller Elektronen des betreffenden Molekülzustandes ist. Da wir über die Kopplungsverhältnisse der Drallvektoren ganz bestimmte Aussagen machen, eröffnet sich die Möglichkeit, auf spektroskopischem Wege unsere Vorstellungen über den Mechanismus der Valenzbetätigung zu prüfen, oder aber auch in geeigneten Fällen Aussagen über die Bindungsart durch spektroskopische Tatsachen zu begründen.

Seien die Atome von der Wertigkeit v_1 bzw. v_2, also von der Multiplizität $M_1 = v_1 + 1$ und $M_2 = v_2 + 1$. Wird beim Zusammenbringen der Atome eine Valenz gebunden, so hat das Gesamtsystem $v(1) = v_1 + v_2 - 2$ freie Valenzen und es ist von der Multiplizität $M(1) = v_1 + v_2 - 2 + 1 = M_1 + M_2 - 3$. Bei Doppelbindung ist

---

* l. c. II, § 4, 3.

** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925, und spätere Arbeiten dortselbst. R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926. F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927.

$v(2) = v_1 + v_2 - 4$ und $M(2) = v_1 - v_2 - 4 + 1 = M_1 + M_2 - 5$. Allgemein bei j-facher Bindung ist

$$v(j) = v_1 + v_2 - 2j, \tag{25}$$

$$M(j) = M_1 + M_2 - 2j - 1. \tag{26}$$

Der Fall $j = 0$ bedeutet, daß keine Valenzbindung vorliegt. Wir werden erwarten, daß in diesem Falle die Atome im allgemeinen nicht zusammenhalten, und wenn sie zusammenhalten, dies jedenfalls nicht auf Grund der Bindungsweise geschieht, welche hier als „homöopolar" gedeutet wurde. Wir werden also diese Zustände von der Multiplizität

$$M(0) = M_1 + M_2 - 1$$

für Moleküle mit homöopolarer Bindung ausschließen. Tatsächlich sind diese Molekülzustände mehrfach gesucht*, aber meines Wissens bisher nicht in Grundzuständen gefunden worden.

Insbesondere erwartet man bei abgesättigten Molekülen Singulettsysteme. Das ist in der Tat der Fall bei den Hydriden einwertiger Elemente: H_2, CuH, AgH, AuH, ClH, JH, FH.

Bemerkenswerterweise ist der tiefste bekannte Term des CO-Spektrums ein Singulett. Das bestätigt die schon früher von uns ausgesprochene Vermutung**, daß Kohlenstoff auch einen zweiwertigen Zustand besitzt und daß dieser zweiwertige Kohlenstoff im Kohlenoxyd eine abgesättigte Bindung mit dem zweiwertigen Sauerstoff eingeht.

Gegen unsere Deutung scheint im ersten Augenblick die Interpretation des Na_2- und K_2-Spektrums von Ritschl und Villars*** zu sprechen welche ein Singulett- und ein Triplettsystem angeben. Mir scheint, aber dieser Termzerfall in zwei Systeme anders zu deuten zu sein. Es ist nämlich bemerkenswerterweise bei NaK nur ein einziges Termsystem gefunden worden, und das legt es nahe, den Termzerfall bei Na_2 und K_2 auf die Gleichheit der Atomkerne zurückzuführen. Diese Gleichheit führt ebenfalls zu einer Entartung, entsprechend der auf Gleichheit der Elektronen beruhenden, und bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zu einer Aufspaltung in zwei Termsysteme — symmetrisch bzw. antisymmetrisch in den Kernen. Genauere Aussagen über die Struktur der Bindung in diesen Molekülen lassen sich gegenwärtig noch nicht machen, denn eine wirkliche Feinstrukturanalyse der Banden scheint bisher nicht vorzuliegen.

---

* Sie sind im Hundschen Termschema (ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927) naturgemäß mit enthalten.

** l. c. II, S. 472.

*** R. Ritschl und D. Villars, Naturw. **16**, 219, 1928.

Zahlreiche Spektren sind bekannt, welche von Verbindungen herrühren, die dem Chemiker weniger geläufig sind, weil sie nicht völlig abgesättigt sind, welche aber gerade sehr sinnfällig den Bindungscharakter dieser Molekülbruchstücke vor Augen führen. So ist bei den Verbindungen MgH, CaH, ZnH, CdH, HgH, MgF, CaF, SrF, BaF, weiterhin bei O=B—, O=Al—, O=N—, —C≡N, N_2^+, CO^+ stets eine Valenz frei, und daher sind bei ihnen nach (26) Dubletts zu erwarten und tatsächlich auch überall gefunden. Bei NH findet man Tripletts, da zwei Stickstoffvalenzen ungebunden sind *.

Das Material ließe sich noch erweitern; ich möchte hier nur eine Anregung zu einer planmäßigen Erforschung der Spektren in dieser Richtung geben. Es wäre vor allem wünschenswert festzustellen, ob auch in mehr als zweiatomigen Molekülen die Resultierende des Elektronendralls sich als Multiplizität einer Feinstruktur erkennen läßt. Denn unsere theoretischen Aussagen über die Symmetrien der möglichen Termsysteme lassen sich (l. c. II, § 3, V) ohne weiteres auf Moleküle mit beliebig viel Atomen ausdehnen. Wenn auch die vollständige Analyse der Spektren komplizierter Moleküle sehr große Schwierigkeiten machen dürfte, so ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich ermöglichen lassen wird, wenigstens die uns vor allem interessierenden Multiplizitäten an den charakteristischen Auswahlregeln ihrer Quantenzahlen zu bestimmen, ähnlich wie dies in den komplizierteren Atomspektren möglich war, in welchen man noch jetzt von der Auffindung einer Serienordnung sehr weit entfernt ist.

Berlin, Institut f. theor. Physik der Universität, Mai 1928.

* Es wurde bei den Beispielen außer acht gelassen, inwieweit wirklich homöopolare Bindung vorliegt (bei einem Teile ist das gewiß nicht der Fall). Man überlegt sich aber leicht, daß bei freien polaren Valenzen die Multiplizitäten in den meisten Fällen gleich den in (26) angegebenen sind, oder aber um eine gerade Anzahl kleiner.

Zur Theorie der Löschung der Photolumineszenz in Uranylsalzlösungen.

Von S. J. Wawilow in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1928.)

Es sind einige Überlegungen angeführt, die die mittlere Zeit zwischen der Anregung des Moleküls und dem ersten Zusammenstoß mit einem anderen gelösten Molekül in einer zähen Flüssigkeit zu schätzen erlauben. Die gefundenen Resultate sowie auch die Ergebnisse einer strengeren Theorie von Leontowitsch sind mit der Erfahrung verglichen.

§ 1. In einer unlängst erschienenen Arbeit von Lewschin und dem Verfasser* sind die Erscheinungen der Löschung der Phosphoreszenz der Uranylsalzlösungen bei Erwärmung sowie auch bei der Zunahme der Konzentration untersucht. Wir deuteten die Abnahme des Leuchtens durch Zusammenstöße zweiter Art zwischen den angeregten und den übrigen Molekülen der gelösten Substanz. Wenn solche Stöße nicht eintreten, so erfolgt das Abklingen der Phosphoreszenz nach dem Gesetz:

$$J = J_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}}. \tag{1}$$

Wir nahmen an, daß die mittlere Zeit zwischen dem Anfang des angeregten Zustandes und dem ersten löschenden Stoß

$$\bar{t} = \alpha \frac{\eta}{c} \tag{2}$$

sei, wo η die Zähigkeit der Lösung, c die Konzentration und α eine Konstante ist. Aus (1) und (2) folgt dann die empirisch in gewissen Grenzen als gültig befundene Formel:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{\tau_0}{L_0 \alpha} \cdot \frac{Nc}{\eta}, \tag{3}$$

wo L die Lichtsumme, L_0 die Lichtsumme bei unendlich großem η oder verschwindend kleinem c, N die Zahl der Moleküle in 1 g der gelösten Substanz bedeuten. Die Annahme (1) ist durch phosphoroskopische Messungen gerechtfertigt, es bleibt nun übrig, den Ansatz (2) zu beweisen. Weiter sind einfache Überlegungen dargelegt, die die funktionelle Zu-

* ZS. f. Phys. **48**, 397, 1928.

sammensetzung von (2) bestätigen und die untere Grenze von α zu schätzen erlauben. In dem folgenden Artikel von Leontowitsch ist eine strengere Lösung des Problems gegeben.

§ 2. Das angeregte Molekül M' kann nach der gemachten Annahme zur Photolumineszenz nur dann etwas beitragen, wenn es während τ keinen Stoß seitens der übrigen gelösten Moleküle erleidet (das Lösungsmittel selbst übt keine löschende Wirkung aus, wie die Erfahrung zeigt). Es sei ω das Volumen im Lösungsmittel, das von M' aufgesucht wird (jedes Volumenelement ist dabei nur einmal mitgezählt). Nun ist klar, daß, wenn in ω andere gelöste Moleküle vorhanden sind, der Zusammenstoß unvermeidlich und M' ausgelöst wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Volumen ω sich n Moleküle befinden, ist gleich

$$\frac{(\omega c N)^n e^{-\omega c N}}{n!}.$$

Die Anregungsenergie wird ausgestrahlt nur im Falle $n = 0$ und demgemäß wird die Lichtsumme:

$$L = L_0 e^{-\omega c N}; \tag{4}$$

wenn $\omega c N < 1$, so wird angenähert:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{\omega c N}{L_0}. \tag{5}$$

Es ist leicht zu ersehen (vgl. die Ausführungen in der oben erwähnten experimentellen Arbeit), daß

$$\bar{t} = \frac{\tau_0}{\omega c N}. \tag{6}$$

Zur Berechnung von $\bar{t}$ müssen wir also ω kennen.

§ 3. Wir können ein schweres Uranylsalzmolekül in Schwefelsäure als ein Brownsches Teilchen betrachten, dessen mittlere Gesamtverschiebung in irgend einer Richtung während der Zeit t gleich $\sqrt{6 D t}$ ist (D = Diffusionskoeffizient). Für ein „mittleres" Molekül, das wir betrachten werden, sind die seitlichen Verrückungen in der Zwischenzeit jedenfalls kleiner als $\sqrt{6 D t}$. Demzufolge können wir als eine obere, sicher übertriebene Grenze für das Volumen, das während der Zeit t von M' aufgesucht werden kann, das Volumen einer Kugel $\frac{4}{3}\pi\{\sqrt{6 D t} + \sigma\}^3$ auswählen. Durch das zweite Glied ist der Umstand berücksichtigt, daß auch bei $t = 0$ M' in der Flüssigkeit ein Volumen $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$ hat.

Wir können nun die wirkliche Bewegung während der Zeit τ_0 in $\frac{\tau_0}{t}$ Teile zerlegen und jedem Teile das oben genannte Maximalvolumen zuschreiben. Es sei die Gesamtverschiebung $\sqrt{6\,Dt} = p\,.\,\sigma$, wo σ der Radius des Moleküls ist. Dann wird jedes Teilvolumen gleich $\frac{4}{3}\pi\sigma^3(p+1)^3$. Die entsprechenden Kugeln folgen einander, indem sie sich auch im Grenzfalle einer stetigen Vorwärtsbewegung (Fig. 1) teilweise überlagern. Es

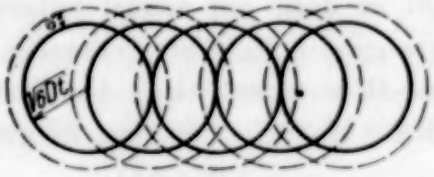


Fig. 1.

ist leicht zu sehen, daß das Gesamtvolumen, das von diesen Kugeln im Grenzfalle der Vorwärtsbewegung besetzt wird, angenähert

$$\mathfrak{Q} = \frac{\tau_0}{t}\cdot\pi\sigma^2(p+1)^2 p\sigma + \frac{4}{3}\pi\sigma^3(p+1)^3 \text{ ist.}$$

Da nun $t = \frac{p^2\sigma^2}{6\,D}$, so wird

$$\mathfrak{Q} = \pi\sigma\frac{(p+1)^2}{p}\tau_0\,.\,6\,D + \frac{4}{3}\pi\sigma^3(p+1)^3.$$

Bisher war p willkürlich; wir müssen nun einen solchen Wert von p in $\mathfrak{Q}$ einsetzen, der der minimalen Größe von $\mathfrak{Q}$ unter den gegebenen Bedingungen entspricht. Das Minimum wird bei $p = 1$ erreicht und demgemäß wird angenähert

$$\mathfrak{Q}_{\min} = \omega_{\max} = 4\,\pi\sigma\tau_0 6\,D. \tag{7}$$

Nun ist das auf diese Weise berechnete Volumen $\omega_{\max}$ sicher wesentlich größer als das wirkliche, und zwar aus zwei Gründen. Erstens sind die oben eingeführten Teilvolumina $\frac{4}{3}\pi\sigma^3(p+1)^3$ nicht überall von unserem Molekül M' aufgesucht, andererseits verschieben sich die Kugeln nicht nur vorwärts, sondern können auch seitliche und Rückwärtsbewegungen machen, wodurch ω etwas verkleinert werden muß. Wir können also schreiben:

$$\omega = \beta\,4\,\pi\sigma\tau_0 6\,D, \tag{8}$$

wo β wesentlich kleiner als 1 ist. Es läßt sich einfach zeigen, daß jedenfalls

$$1 > \beta > \frac{1}{4}. \tag{9}$$

§ 4. Der angenäherte Wert des Volumens ω läßt sich noch folgenderweise ermitteln. Wir nehmen ein „mittleres" Molekül, das zur Zeit $t = 0$ sich in A befindet (Fig. 2). Es sei uns bekannt, daß zur Zeit τ_0 das Molekül in B ankommt. Es fragt sich nun, wo kann das mittlere Molekül sich in der Zwischenzeit bewegen? In bezug auf A kann M' einen beliebigen Punkt auf der Oberfläche der Kugel vom Halbmesser $\sqrt{6\,D\,t}$ besetzen. Andererseits muß nach der angenommenen Grenzbedingung M' zur Zeit τ_0 in B ankommen. Ihre Verschiebung von der genannten Kugelfläche gegen B muß also $\sqrt{6\,D\,(\tau_0 - t)}$ betragen. Das entspricht auch einer Kugel mit dem Radius $\sqrt{6\,D\,(\tau_0 - t)}$. Folglich muß M' zur Zeit t irgend eine Lage gleichzeitig auf den beiden Kugelflächen, die um A und B beschrieben sind, einnehmen, was einem Kreise mit dem Halbmesser

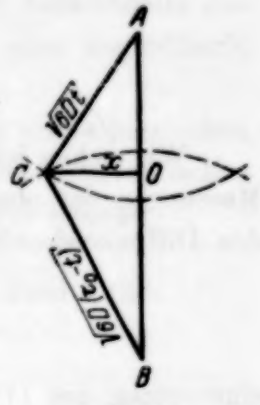


Fig. 2.

$$x = OC = \sqrt{6\,D\,\tau_0}\,\sqrt{\frac{t}{\tau_0}\left(1 - \frac{t}{\tau_0}\right)} \tag{10}$$

entspricht. Das mittlere Molekül M' kann also von A nach B nur an einer Rotationsfläche wandern (die natürlich nur eine symbolische mittlere Bedeutung hat). Durch Integration nach dieser Oberfläche von O bis τ_0 erhalten wir $\frac{\pi}{2} \cdot 6\,D\,\tau_0$. Wenn man sich nun vorstellt, daß diese Fläche von M' vollständig umschrieben wird, so wird das Volumen

$$\omega = \gamma \cdot \frac{\pi}{2}\, 6\,D\,\tau_0 \cdot 2\,\sigma = \gamma\,\pi\,6\,D\,\tau_0\,\sigma, \tag{11}$$

wo γ ein Unsicherheitsfaktor ist, der dem Operieren mit mittleren Größen entspricht.

§ 5. Eine strengere Theorie von Leontowitsch gibt für $\bar{t}$ den Ausdruck:

$$\bar{t} = \frac{\delta}{48\,D\,\sigma\,Nc}\left[1 + \frac{2\,D}{\bar{v}\,.\,\sigma}\right],$$

wo $\bar{v}$ die mittlere Gasgeschwindigkeit ist. In unserem Falle $\frac{2\,D}{\bar{v}\,\sigma} \ll 1$ und nach (6) wird

$$\omega = \frac{8}{\delta} \cdot 6\,D\,\tau_0\,\sigma. \tag{12}$$

Dabei ist

$$1 < \delta < 2{,}83. \tag{13}$$

Durch Vergleich von (8) und (11) mit (12) folgt

$$\left.\begin{aligned}\beta &= \frac{2}{\pi\delta}\\ \gamma &= \frac{8}{\pi\delta}\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Wir gehen jetzt zum Vergleich der Theorie mit den experimentellen Messungen der oben zitierten Arbeit über. Am einfachsten wäre es, für den Diffusionskoeffizienten den Ausdruck

$$D = \frac{kT}{6\pi\sigma\eta} \tag{15}$$

einzusetzen, aus (12) würde dann folgen

$$\omega = \frac{8kT\tau_0}{\delta\pi\eta}. \tag{16}$$

Aber für den uns interessierenden Fall der Diffusion der Uranylsalzmoleküle in H_2SO_4 gibt es manche Gründe zu vermuten, daß die Moleküle von Solvatenhüllen umgeben sind und dementsprechend σ in (15) viel größer wird als in (12). Zu einem endgültigen Vergleich der Theorie mit der Erfahrung sind also direkte Diffusionsmessungen sehr wünschenswert.

Die Abhängigkeit der Lichtsumme L von der Konzentration c für Uranylsulfat in Schwefelsäure ist im Falle der sehr kleinen Konzentrationen befriedigend durch die empirische Formel

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{0{,}82} + 3{,}45 \cdot 10^2 \cdot c \tag{17}$$

wiedergegeben (vgl. Fig. 21 der oben zitierten Arbeit). Wenn der Ansatz (15) richtig wäre, so müßte der Koeffizient bei c gleich

$$\frac{8kT\tau_0 N}{\delta\pi\eta L_0} \tag{18}$$

werden. Für $T = 291°$, $\eta = 0{,}22$, $N = 1{,}42 \cdot 10^{21}$, $\tau_0 = 4{,}3 \cdot 10^{-4}$, $L_0 = 0{,}82$, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ wird (18) gleich $\frac{3{,}4 \cdot 10^5}{\delta}$. Nach (13) ist δ etwa 2, der empirische Koeffizient bei c ist also etwa 50 mal kleiner, als der nach (18) berechnete.

Diese Diskrepanz kann wahrscheinlich, wie schon erwähnt wurde, vor allem durch die unentbehrliche Solvatation der Uranylmoleküle erklärt werden, was durch direkte Diffusionsmessungen verifiziert werden

kann. Es läßt sich andererseits auch vermuten, daß nicht jeder Stoß löschend wirken kann. Die beiden Ursachen müssen (18) bedeutend verkleinern. Jedenfalls erklärt die skizzierte Theorie die funktionelle Zusammensetzung der empirischen Formel (2) und gibt eine angenäherte Größenordnung des Koeffizienten α.

Dieselben Überlegungen können auch auf den Fall der photochemischen Vorgänge übertragen werden, wenn es sich um eine Reaktion zwischen dem angeregten und einem anderen unangeregten Molekül handelt.

Moskau, Institut der Physik und der Biophysik, Juni 1928.

Zur Theorie der löschenden Stöße zwischen den gelösten Molekülen in zähen Flüssigkeiten.

Von **M. Leontowitsch** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juni 1928.)

Die mittlere Zeit zwischen Anregung und dem ersten Stoß mit einem anderen gelösten Molekül ist als Lösung eines Diffusionsproblems ermittelt. Es ist eine Formel erhalten, die für Flüssigkeiten und Gase gültig ist.

Durch Bestrahlung können die Moleküle einer gelösten Substanz angeregt werden. In manchen Fällen übt das Lösungsmittel selbst keine löschende Wirkung aus, und die angeregten Moleküle kehren bei passenden Bedingungen unter Strahlung in den normalen Zustand zurück. Wenn die Zusammenstöße des angeregten Moleküls M' mit den übrigen gelösten Molekülen derselben Substanz als Stöße zweiter Art gedeutet werden können, so wird die Zahl der strahlenden Moleküle eine Funktion der mittleren Zeit $\bar{t}$ zwischen dem Anfang des angeregten Zustandes und dem ersten Zusammenstoß mit einem anderen gelösten Molekül. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eben, $\bar{t}$ zu bestimmen *.

§ 1. Es wird nur der Fall einer sehr verdünnten Lösung erörtert, wo die mittleren Abstände zwischen den Molekülen viel größer als die Dimensionen des Moleküls selbst sind. Die „freie Weglänge" zwischen den Zusammenstößen des gelösten Moleküls mit denen des Lösungsmittels wird bei dieser Bedingung sehr klein im Vergleich mit den mittleren Abständen zwischen den gelösten Molekülen. Demzufolge kann die Bewegung des angeregten Moleküls als die eines Brownschen Teilchens behandelt werden.

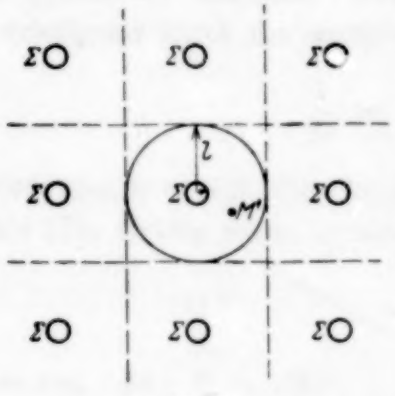


Fig. 1.

Zur Vereinfachung des Problems ersetzen wir die wirkliche zufällige Verteilung der gelösten Moleküle durch ein kubisches Raumgitter, in dessen Knotenpunkten die ruhenden Kugeln Σ vom Radius σ (σ Durchmesser des gelösten Moleküls) die gelösten Moleküle

* In einer Arbeit von V. Fock, Verh. d. Opt. Inst. in Leningrad, IV, Lieferung 34, 1926 (russisch), ist ein eindimensionales Diffusionsproblem gelöst, das mit der von uns behandelten Frage verwandt ist.

repräsentieren (Fig. 1). Das angeregte Molekül M', das nun als punktförmig betrachtet werden kann, wird in diesem Schema zwischen den genannten Kugeln beweglich gedacht.

Es sei $w(x, y, z, t)\,dV$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß M' sich zur Zeit t im Volumenelement dV, und zwar im Punkte (x, y, z) befindet, wobei es während der Zeit von 0 bis t keinen Stoß erlitten hatte. Vermittelst w kann dann leicht die mittlere Zeit $\bar{t}$ berechnet werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß M' während t keinen Stoß erleidet und in einen beliebigen Punkt in der Lösung gelangt, wird gleich:

$$W(t) = \int w\,dV. \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der erste Zusammenstoß sich zwischen t und $t\,dt$ vollzieht, ist $-\dot{W}dt$. Die uns interessierende mittlerere Zeit wird

$$\bar{t} = -\int \dot{W}t\,dt = \int W\,dt. \tag{2}$$

Da ein angeregtes Molekül in beliebigem Punkte der Lösung gleichwahrscheinlich entstehen kann, so wird:

$$w(x, y, z, 0) = \text{const.} \tag{3}$$

Wie aus der Theorie der Brownschen Bewegung bekannt ist, befriedigt die Wahrscheinlichkeit w die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D\Delta w. \tag{4}$$

D ist der Diffusionskoeffizient. Wir müssen nun die Grenzbedingungen aufstellen, die an der Oberfläche der ruhend gedachten Moleküle (Kugeln Σ) erfüllt werden sollen. Diese Grenzbedingungen müssen der Annahme entsprechen, daß jedes angeregte Molekül, das während t einen Stoß erleidet, bei der Berechnung von w nicht mitgezählt werden darf. Die Zahl der pro Sekunde und Flächeneinheit an der Kugel Σ ankommenden Moleküle wird proportional $\frac{1}{2}vw$ (v ist die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung)*. Diese Zahl muß aber der Anzahl der Moleküle gleichgesetzt werden, die infolge der Diffusion pro Zeit und Flächeneinheit

* Dabei ist eine isotrope Verteilung der ankommenden und abgehenden Moleküle vorausgesetzt. Streng genommen kann diese Bedingung in nächster Nähe der Kugel Σ im allgemeinen Falle nicht erfüllt werden, und demzufolge wird der Zahlenfaktor in der obigen Formel etwas unbestimmt, er kann nämlich zwischen $\frac{1}{3}$ und 1 liegen.

zur Kugel Σ gelangen. Die letzte Zahl ist proportional $D\frac{\partial w}{\partial n}$. Es besteht also die Bedingung

$$D\frac{\partial w}{\partial n} - \frac{v}{2}w = 0 \tag{5}$$

(n ist die äußere Normale zur Kugel Σ). Die Lösung unseres Diffusionsproblems kann durch folgende Überlegungen erleichtert werden. Zufolge (3) und aus Symmetriegründen ist leicht zu sehen, daß an den Ebenen, die in gleichen Abständen von den Gitterflächen unser Schema (punktierte Linien in der Fig. 1) durchsetzen, immer die Bedingung erfüllt wird

$$\frac{\partial w}{\partial n} = 0. \tag{6}$$

Zur Ermittlung von w müssen wir also folgendes Randwertproblem lösen: Eine Funktion w aufzusuchen, die im Raume außerhalb einer Kugel vom Radius σ und innerhalb eines Würfels von der Seitenlänge $2l$* der Differentialgleichung (4) genügt, an der Kugelfläche die Randbedingung (5) und an der Würfelfläche die Bedingung (6) befriedigt, dabei muß die Anfangsbedingung (3) erfüllt werden.

Die Lösung der Aufgabe in dieser Form ist kompliziert. Die Lösung kann sich aber nicht wesentlich von der des ähnlichen leichteren Problems unterscheiden, in dem die Würfel durch Kugeln vom Radius l ersetzt sind (vgl. Fig. 1). Wir übertragen also die Randbedingungen (6) auf diese Kugelflächen.

§ 2. Die Lösung der auf diese Weise vereinfachten Aufgabe für zwei konzentrische Kugeln wird dank der Form der Anfangsbedingungen sehr erleichtert. Da die Anfangs- sowie auch die Randbedingungen vom Polarwinkel unabhängig sind, so ist auch die Lösung davon unabhängig, w kann demgemäß eine Funktion nur vom Radiusvektor r und von der Zeit t sein.

In üblicher Weise setzen wir:

$$w = e^{-\lambda D t}\,\varphi(r),$$

wo φ nur von r abhängig ist. Um (4), (5) und (6) zu genügen, muß φ eine Lösung des folgenden Eigenwertproblems darstellen:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) + \lambda r^2\varphi = 0; \quad \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=l} = 0; \quad \left(\frac{d\varphi}{dr} - h\varphi\right)_{r=\sigma} = 0; \tag{7}$$

---

* $2l$ ist der mittlere Abstand der Moleküle der gelösten Substanz voneinander.

wo $h = \frac{v}{2D}$. Wir bezeichnen durch λ_n und φ_n die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Problems. Die letzteren sind durch die Bedingung

$$\int_0^l r^2 \varphi_n^2 \, dr = 1$$

normiert. Die Lösung des aufgestellten Diffusionsproblems kann also in folgender Form ausgedrückt werden:

$$w = \sum a_n e^{-\lambda_n D t} \varphi_n(r). \tag{8}$$

Die Koeffizienten a_n werden durch die Anfangsbedingungen

$$w(r, 0) = \text{const} = \frac{3}{4\pi l^3}$$

bestimmt, woraus

$$a_n = \int_0^l r^2 \varphi_n w(r, 0) \, dr = \frac{3}{4\pi l^3} \int_0^l r^2 \varphi_n \, dr.$$

Durch Einsetzen in (8) wird

$$w(r, t) = \frac{3}{4\pi l^3} \sum e^{-\lambda_n D t} \varphi_n(r) \int_0^l r^2 \varphi_n \, dr. \tag{9}$$

Mittels (9) kann nun die Wahrscheinlichkeit gefunden werden, daß das Molekül während t (für seine beliebigen Endlagen) keinen Stoß erleidet:

$$W(t) = \int_0^l 4\pi r^2 w(r, t) \, dr = \frac{3}{l^3} \sum e^{-\lambda_n D t} \left[\int_0^l r^2 \varphi_n \, dr \right]^2. \tag{10}$$

Es ist leicht zu zeigen, daß die Summe der hier auftretenden Reihe unter der gemachten Annahme $\sigma \ll l$ durch das erste Glied praktisch erschöpft wird und daher

$$W(t) = e^{-\lambda_1 D t} = e^{-t/\bar{t}} \tag{11}$$

ist.

Die Eigenwerte unseres Problems sind die Wurzeln der Gleichung

$$tg \sqrt{\lambda}(l - \sigma) = \sqrt{\lambda} \frac{l - lh\sigma - \sigma}{1 + h\sigma + \lambda l\sigma}.$$

Unter der Annahme $\sigma \ll l$ kann die erste Wurzel leicht durch Entwicklung der eintretenden Funktionen in eine Reihe nach den Potenzen von $\sqrt{\lambda}$ gefunden werden, sie ist nämlich

$$\lambda_1 = \frac{3}{l^3} \frac{h\sigma^2}{1 + h\sigma}.$$

Daraus finden wir die mittlere Zeit $\bar{t}$ zwischen der Anregung und dem ersten Stoß, den M' seitens der übrigen Moleküle erleidet:

$$\bar{t} = \frac{1}{\lambda_1 D} = \frac{l^3}{3\sigma D}\left(1 + \frac{1}{h\sigma}\right). \tag{12}$$

Dasselbe Resultat kann auch auf eine andere Weise, und zwar ohne Kenntnis der besonderen Form von φ_n und λ_n ermittelt werden. Nach (2) und (10) ist

$$\bar{t} = -\int_0^\infty t\, \dot{W}\, dt = \int_0^\infty W\, dt = \frac{3}{l^3 D} \sum \frac{\int_\sigma^l r^2 \varphi_n\, dr}{\lambda_n}. \tag{13}$$

Die hier eintretende Reihe kann leicht berechnet werden, und zwar:

$$\sum \frac{\varphi_n(r)\,\varphi_n(s)}{\lambda_n} = K(r,s),$$

wo $K(r,s)$ die Greensche Funktion für den Differentialausdruck $\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\varphi}{dr}\right)$ und der Grenzbedingungen (7) darstellt. Diese Funktion kann nach den bekannten Methoden berechnet werden *, und zwar

$$K(r,s) = \frac{1+h\sigma}{h\sigma^2} - \frac{1}{r}, \quad r < s,$$

$$K(r,s) = \frac{1+h\sigma}{h\sigma^2} - \frac{1}{s}, \quad r > s.$$

Daraus folgt:

$$\sum \frac{\left[\int_\sigma^l r^2 \varphi_n\, dr\right]^2}{\lambda_n'} = \int_\sigma^l \int_\sigma^l K(r,s)\, r^2\, dr\, s^2\, ds = \frac{l^6}{9}\,\frac{1+h\sigma}{h\sigma^2}.$$

Dabei sind alle Glieder von der Größenordnung von $\frac{\sigma}{l}$ und höher vernachlässigt. Durch Einsetzen in (13) erhalten wir wieder

$$\bar{t} = \frac{l^3}{3\sigma D}\left(1 + \frac{1}{h\sigma}\right).$$

Da nun $8 l^3 c N = 1$ (N ist die Zahl der Moleküle in 1 g der gelösten Substanz, c die Konzentration in g/cm³) und $h = \frac{v}{2D}$, so erhalten wir aus (12)

$$\bar{t} = \frac{1}{24 N c D \sigma}\left(1 + \frac{2D}{v\sigma}\right). \tag{14}$$

§ 3. Es ist leicht, den Fehler zu schätzen, den wir beim Ersetzen der Würfelelemente durch Kugelzellen gemacht hatten. Der erste Eigenwert unseres Problems für den Würfel ist kleiner als derjenige für die eingeschriebene Kugel, jedoch größer als der Eigenwert für die umschriebene

* Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Meth. d. math. Phys. I, Kap. V, § 10.

Kugel. Die erhaltene Formel (14) für $\bar{t}$ muß also noch mit einem Faktor δ multipliziert werden, wobei

$$1 < \delta < 2^{\frac{3}{2}} = 2{,}83.$$

Demzufolge wird:

$$\bar{t} = \frac{\delta}{24\,NcD\sigma}\left(1 + \frac{2D}{v\sigma}\right). \tag{15}$$

Wenn $\frac{2D}{v\sigma} \ll 1$, so wird

$$\bar{t} = \frac{\delta}{24\,NcD\sigma}. \tag{16}$$

Im umgekehrten Falle von $\frac{2D}{v\sigma} \gg 1$

$$\bar{t} = \frac{\delta}{12\,Ncv\sigma^2}.$$

Zum Schlusse möchten wir noch folgendes bemerken: Unsere Zeit t ist nicht die mittlere Zeit T zwischen zwei Zusammenstößen, sondern die Zeit zwischen der Anregung und dem ersten Zusammenstoß. Die entwickelte Methode erlaubt aber leicht, auch die erstgenannte Größe T zu ermitteln. Der Unterschied besteht nur in den Anfangsbedingungen. Indem wir annehmen, daß der Stoß zur Zeit $t = 0$ stattgefunden hatte, müssen wir $w(r, 0)$ überall gleich Null setzen, mit Ausschluß eines kleinen Raumes bei $r = \sigma$, so daß $\int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2\, w(r, 0)\, dr = 1$ ist. Durch Ausführung ähnlicher Rechnungen wie früher erhalten wir für die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen den Ausdruck

$$T = \frac{\delta}{12\,Ncv\sigma^2}$$

unabhängig von dem Diffusionskoeffizienten D. Dieser Ausdruck fällt bis auf einen unwesentlichen Zahlenfaktor mit dem entsprechenden Wert der kinetischen Gastheorie zusammen. Für die Zahl der Zusammenstöße mit der Wand des Gefäßes erhalten wir auch einen gaskinetischen Wert. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie des osmotischen Druckes und mit der van 't Hoffschen Gleichung.

Moskau, Institut der theoretischen Physik der 1. Universität.

Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung Cu Au.

Von **W. Gorsky** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1928.)

Die Legierung von Cu mit 50 Atomprozent Au wurde bei verschiedenen Temperaturen ausgeglüht, abgeschreckt und nach der Debyeschen Methode mit Röntgenstrahlen untersucht. — Unterhalb 385° erwies sich das tetragonale Gitter einer unvollkommen geordneten festen Lösung als stabil, mit einem Achsenverhälnis a/c, welches sich von 1,07 bei 380° bis 1,08 bei 300° verändert. $\sqrt[3]{a^2 c} = 3{,}860$ Å. — Über 385° ist das kubische Gitter der ungeordneten festen Lösung mit einer Konstanten $a = 3{,}872$ Å stabil. — Der Übergang des kubischen Gitters in das tetragonale und umgekehrt, geht mittels Rekristallisation vor sich. — Die tetragonalen Gitter gehen durch allmähliche Veränderung des Achsenverhältnisses ineinander über. — Die beobachteten Erscheinungen werden thermodynamisch und angenähert statistisch gedeutet.

Einleitung. Es gibt im großen und ganzen zwei Methoden, um feste Lösungen zu untersuchen: die röntgenographische und die physikalisch-chemische.

G. Tammann* hat aus den Lösungsgrenzen der festen Lösungen gefunden, daß eine gut ausgeglühte feste Lösung eine regelmäßige Anordnung der Atome der beiden Komponenten hat. Bei den Konzentrationen, die Vielfache von $n/8$ sind, ist die Anordnung ideal regelmäßig, bei anderen nur angenähert.

Nach Tammann sind die Atome einer festen Lösung, die frisch aus der Schmelze hergestellt ist, in Unordnung. Bei weiterem Ausglühen wechseln die Atome ihre Plätze durch innere Diffusion, und so kommt die feste Lösung in ihren idealen Zustand.

Seit langer Zeit bestand der Widerspruch, daß eine so regelmäßige Anordnung röntgenographisch nicht gefunden werden konnte. In neuester Zeit hat jedoch eine Reihe von Forschern** *** die von Tammann vorausgesagten Strukturen bei manchen Konzentrationen gefunden. So haben z. B. die geordneten Raumgitter der Legierungen Cu_3Au, Cu_3Pt, Cu_3Pd und CuPt die Tammannsche Struktur***. Dagegen verlieren die Kristalle von CuAu ihre kubische Symmetrie und erhalten eine tetragonale.

---

* G. Tammann, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Leipzig, Verlag von L. Voss, 1919.

** E. C. Bain, Chem. and Met. Eng. **28**, 21, 1923.

*** C. Johansson und J. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; **82**, 449, 1927.

Neuerdings gehen die Forscher so weit, daß sie sogar die Verbindung Cu Pd, die ein Raumgitter vom Typus Cs Cl hat, als geordnete feste Lösung bezeichnen.

Im Gegensatz zu den Tammannschen Anschauungen, kann eine geordnete feste Lösung (f. L.) nicht bei jeder Temperatur existieren. Es gibt eine Übergangstemperatur t^0. Bei niedrigeren Temperaturen ist die geordnete f. L., bei höheren — die nicht geordnete stabil.

Es ist nicht ganz klar, wie der Übergang zustande kommt. Es wird vermutet, daß der Übergang von ungeordneter zu geordneter f. L. sowohl durch innere Diffusion, als auch durch Bildung einer neuen Phase vor sich geht.

Es gibt Arbeiten* ** ***, aus denen man schließen könnte, daß in manchen Fällen (Cu_3Au, Messing β) ein kontinuierlicher Übergang von einer ganz unregelmäßigen zu einer regelmäßigen f. L. existiert, so daß eine ununterbrochene Abhängigkeit des Grades der Anordnung von der Temperatur besteht.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, den Prozeß des Übergangs einer f. L. aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand zu untersuchen.

Es wurde die f. L. von 50 Atomprozent Kupfer und 50 Atomprozent Gold (Cu Au) gewählt. Es ist gezeigt worden****, daß in dieser Legierung bei langsamem Abkühlen eine exothermische Reaktion bei 367° C stattfindet.

Nach Johansson und Linde entspricht dieser Reaktion ein Übergang der ungeordneten kubischen f. L. in eine geordnete flächenzentrierte tetragonale, mit den Gitterkonstanten $a = 3{,}98$ Å, $c = 3{,}68$ Å; $a/c = 1{,}08$ (Fig. 1 a).

Das ungeordnete Raumgitter wird leicht durch Abschrecken fixiert, und ist ein kubisches, flächenzentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $a = 3{,}88$ Å (Fig. 1 b).

Untersuchungsmethoden und Apparatur. Die Legierungen wurden aus elektrolytischem Kupfer und chemisch gereinigtem Golde hergestellt. Die Legierung, welche für die Grunduntersuchung diente, wurde von Herrn Dr. Aggeyeff, dem Mitarbeiter des Laboratoriums des Herrn Akad. M. S. Kurnakoff im Leningrader Polytechnischen Institut präpariert, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken wollen.

---

* G. Tammann und O. Heussler, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 349, 1926.

** T. Matsuda, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **11** f., 223, 1922.

*** Imai, ebenda **11**, 313, 1922.

**** N. S. Kurnakoff, S. F. Zemchuznii und M. Sassedatelew, Nachr. des St. Petersburger Polit. Inst. **22**, 485, 1914 oder Journ. Inst. Met. **155**, 305, 1916.

Zur Ausgleichung der Konzentration wurde die Legierung ausgeglüht und einer mechanischen Bearbeitung unterworfen. Eine Probe wurde zwei Wochen bei 600° ausgeglüht, darauf zu einer Platte ausgehämmert und nochmals vier Stunden lang bei 800° ausgeglüht; eine andere Probe wurde zu einem Draht von 1 mm Durchmesser gezogen und zwei Wochen bei 600° ausgeglüht.

Aus der Breite der Linien auf den Röntgenogrammen konnte man den Schluß ziehen, daß die Unregelmäßigkeit der Konzentration an beiden Proben $^1/_2$% nicht überschritt.

Die angefertigten Proben wurden bei 200 bis 405° in Paraffin ausgeglüht, wobei die Wärmekapazität des Bades um viele Male die Wärmekapazität der Proben überstieg. Das Paraffin wurde bis auf die erforderliche Temperatur gebracht; beim Einsenken der Proben sank die

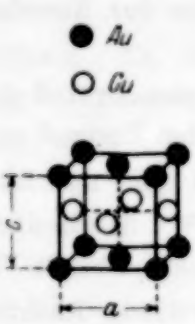


Fig. 1a.
Geordnete feste Lösung.

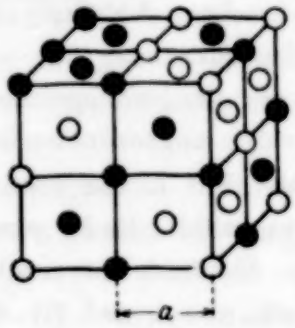


Fig 1b.
Ungeordnete feste Lösung.

Temperatur auf 5 bis 20°, erlangte jedoch nach einer halben Minute ihre frühere Höhe, und blieb während des Ausglühens mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 bis 3° konstant. Der erreichte Zustand wurde durch Abschrecken in Wasser fixiert, worauf ein Röntgenogramm von den Proben nach der Methode von Debye aufgenommen wurde.

Der Strom für eine metallische Haddingsche Ionenröhre oder für eine metallische Glühkathodenröhre wurde von einer Radio-Silex-Apparatur der Firma Koch & Sterzel geliefert. Das Glühkathodenrohr wurde mit einigen Abweichungen nach F. Wevers* Röhren kopiert, und hatte zwei Fensterchen. Die Debyesche Kamera, von gewöhnlicher Einrichtung, hatte einen Durchmesser von 57 mm. Um feine Linien zu erhalten, wurde der Draht nach der von G. Kurdümoff** vorgeschlagene Methode auf-

* ZS. f. Phys. **14**, 410, 1923.
** Ebenda **43**, 921, 1927.

genommen, das Plättchen in der von A. Westgren* angezeigten Weise, mit einer Fokussierung der interessantesten Linien nach J. Brentanos** Prinzip.

Anstatt des ersten Spaltes diente zuweilen der scharfe Brennfleck der Coolidgeröhre, was die Aufnahme bedeutend beschleunigte. Plättchen, die aus großen Kristallen bestanden, wurden während der Aufnahme innerhalb 5° gedreht.

Zur Ermittlung der Konstanten wurde auf die mit Ramsay-Fett überdeckten Oberflächen der Proben Goldpulver gestreut. Die Konstante von Au wurde nach Davey*** zu 4,065 Å angenommen. Das Achsenverhältnis des tetragonalen Gitters wurde nach den relativen Entfernungen der nahen Linien gemessen, z. B. an 311—113—222 und 331—420—133—402. Die Mikrostruktur der plättchenförmigen Probe wurde gleichfalls untersucht; die Ätzung wurde durch Königswasser bewirkt.

Zu Anfang der Arbeit erfuhren beide Proben die gleiche thermische Bearbeitung und wurden gleichzeitig aufgenommen. Trotz der verschiedenen Größe der anfänglichen Kristalle waren der Verlauf und die Geschwindigkeit der Umwandlungen die gleichen. Bei einigen Beobachtungen konnte festgestellt werden, daß die durch Ausglühen nicht vollständig vernichteten Spuren der mechanischen Bearbeitung die Umwandlung beschleunigen konnten. Auf Grund der Messungsresultate an den Aufnahmen wurden a, c, a/c und $\sqrt[3]{a^2 c}$ berechnet; die letzte Größe ist zur Kontrolle des Umfangs der elementaren Zelle geeignet.

Die erhaltenen Resultate. In dem durch langsame Abkühlung erhaltenen Anfangszustand hatten die Proben ein tetragonales Gitter mit einem Achsenverhältnis von ungefähr 1,076.

Nach 20 Minuten dauerndem Ausglühen bei 380° entstand ein Gitter mit $a/c = 1{,}0706$, $\sqrt[3]{a^2 c} = 3{,}861$ Å.

Ein weiteres, 40 Minuten dauerndes Ausglühen bei derselben Temperatur veränderte die Lage der Linien innerhalb der Meßgenauigkeit nicht merklich; es wurde $a/c = 1{,}0702$, $\sqrt[3]{a^2 c} = 3{,}856$ Å.

Ferner wurde die Legierung bei 400° ausgeglüht. Die Linien des tetragonalen Gitters verschwanden allmählich, indem sie einem kubischen Gitter Platz machten. Gleichzeitig veränderte sich nach den ersten

* Phil. Mag. **50**, 311, 1925.
** Proc. Phys. Soc. Londen **37**, 184, 1925; Nature **112**, 625, 1923.
*** Phys. Rev. (2) **25**, 753, 1925.

20 Minuten des Ausglühens das a/c des tetragonalen Gitters bis 1,067, bei weiterem Ausglühen dagegen nicht mehr. Die Konstanten und der Prozentgehalt der beiden Gitter sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Ausglühen bei 400°.

Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens	Prozent des kubischen Gitters	a des kubischen Gitters	a/c des tetragonalen Gitters	$\sqrt[3]{a^2c}$
d	0	0	—	$1{,}070_3$	3,856
e	20 Minuten	20	3,8705	$1{,}067_1$	3,863
f	1 Stunde	60	3,871	$1{,}065_3$	3,861
g	3 „	95	3,873	—	—
h	5 „	99	3,8705	—	—

Die Resultate des durch Ausglühen bei 380° erhaltenen Gitters sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Hier beobachtet man, wie im Verlauf des Ausglühens die Legierung durch Umkristallisieren in die tetragonale Phase übergeht.

Tabelle 2. Ausglühen bei 380°.

Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens	Prozent der kubischen Phase	a des kubischen Gitters	a/c	$\sqrt[3]{a^2c}$
h	0	99	3,8705	—	—
i	30 Minuten	80	3,8715	—	3,862
j	$1^1/_2$ Stunde	60	—	1,070	3,859
k	$3^1/_2$ „	40	—	—	—
l	$5^1/_2$ „	30	—	—	—
m	$9^1/_2$ „	0	—	1,071	—

Tabelle 3.

Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens bei		Prozent der kubischen Phase	a der kubischen Phase	a/c der tetragonalen Phase	$\sqrt[3]{a^2c}$
	390°	405°				
m	—	—	0	—	1,071	—
n	30 Minuten	—	12	—	—	—
o	$2^1/_2$ Stunde	—	8	—	$1{,}070_2$	—
p	$6^1/_2$ „	—	12	3,874	—	3,867
q	$13^1/_2$ „	—	20	3,8745	—	$3{,}858_5$
r	28 „	—	50	—	—	3,858
s	—	20 Minuten	75	—	$1{,}065_4$	3,861
t	—	$2^1/_2$ Stunde	90	—	—	—
u	—	5 „	97	3,872	—	—

Tabelle 4.

Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens (rund)					Prozent des tetragonalen Gitters	a/c	$\sqrt[3]{a^2 c}$
	360°	340°	320°	300°	380°			
u	—	—	—	—	—	0	—	—
v	1 Std.	—	—	—	—	100	$1{,}073_3$	—
w	4 „	—	—	—	—	100	$1{,}072_9$	—
x	—	30 Min.	—	—	—	100	$1{,}076_4$	—
y	—	$3^1/_2$ Std.	—	—	—	100	$1{,}077_6$	—
z	—	—	2 Std.	—	—	100	$1{,}078_8$	—
α	—	—	—	30 Min.	—	100	$1{,}081_7$	—
β	—	—	—	$3^1/_2$ Std.	—	100	$1{,}080_4$	3,860
γ	—	—	—	—	20 Min.	100	$1{,}070_8$	—

Das erhaltene Gitter wurde bei 390° ausgeglüht. Der Übergang in die kubische Phase geht langsam vor sich, weshalb die letzte Stufe der

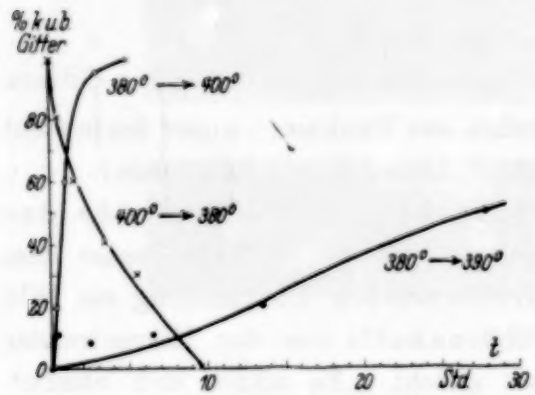


Fig. 2.

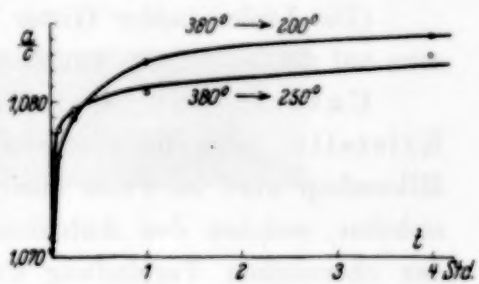


Fig. 3.

Umwandlung bei 405° durchgeführt wurde. Der Gang der Umwandlung wird in Tabelle 3 angegeben.

Die prozentische Veränderung des kubischen Gitters bei jeder der beschriebenen Ausglühstufen ist in Fig. 2 dargestellt. Der Gang des weiteren Ausglühens ist in Tabelle 4 angegeben.

Bei 380° erhalten wir, innerhalb der Fehlergrenzen, immer ein und dasselbe Verhältnis der Achsen. Bei niedrigeren Temperaturen wird das Verhältnis größer.

Das beim ersten Ausglühen bei gegebener Temperatur sich einstellende Achsenverhältnis erleidet bei weiterem Ausglühen keine merklichen Veränderungen. Ein anderes Bild zeigt uns das Ausglühen eines bei 380° stabilen Gitters bei 250 und 200° (Tabelle 5).

Tabelle 5.

Probe 25			Probe 21		
Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens bei 250°	a/c	Bezeichnung der Röntgenogramme	Dauer des Ausglühens bei 200°	a/c
$25\,\varepsilon$	0	$1{,}071_2$	$21\,\varepsilon$	0	$1{,}070_4$
$25\,\varkappa$	5 Min.	$1{,}078_2$	$21\,\varkappa$	5 Min.	$1{,}076_6$
$25\,\lambda$	15 „	$1{,}079_5$	$21\,\lambda$	15 „	$1{,}079_0$
$25\,\mu$	1 Std.	$1{,}080_6$	$21\,\mu$	1 Std.	$1{,}082_6$
$25\,\nu$	4 „	$1{,}083_0$	$21\,\nu$	4 „	$1{,}084_2$

Die Veränderung des Achsenverhältnisses mit der Dauer des Ausglühens ist in Fig. 3 dargestellt.

In Fig. 4 sind die besonders charakteristischen Röntgenogramme abgebildet:

h des kubischen Gitters,

γ des tetragonalen Gitters mit $a/c = 1{,}071$,

ε „ „ „ „ $a/c = 1{,}079$

r und s des Gemisches des tetragonalen und des kubischen Gitters.

(Die Linien beider Gitter bestehen aus Punkten. Außer ihnen sieht man auf der Aufnahme ununterbrochene Linien des Goldnormals.)

Untersuchung der Mikrostruktur und der Größe der Kristalle. Bei der Untersuchung von geätzten Schliffen unter dem Mikroskop wird im Falle einer unvollkommenen Umwandlung ein Bild sichtbar, welches den Aufnahmen Kurnakoffs von der Mikrostruktur der chemischen Verbindung CuAu* gleicht. Es bilden sich nämlich Bündel von nadelförmigen Kristallen aus, welche die ursprünglichen Kristalliten durchsetzen. Wenn die anfänglichen Kristalliten groß sind — 0,1 mm und größer —, so sind die Nadeln ebenso groß und haben die Form paralleler Streifen, welche beim Übergang in einen anderen Kristall gebrochen werden (siehe Fig. 5). Die Nadeln und Streifen können als wachsende Kristalle der neuen Phase betrachtet werden.

Nach vollständiger Umwandlung sind nur die Polyeder sichtbar. Einige von ihnen erinnern ihrem äußeren Aussehen nach an Zwillingskristalle (siehe Fig. 6).

Bei der Verwandlung der tetragonalen Phase in die kubische beobachten wir ein gleiches Bild.

Auf den meisten Röntgenogrammen bestanden die Linien aus Punkten, nach deren Anzahl man annähernd die Größe der Kristalle bestimmen

* N. S. Kurnakoff, S. F. Shemtschushnikoff und M. Sassedateleff l. c.

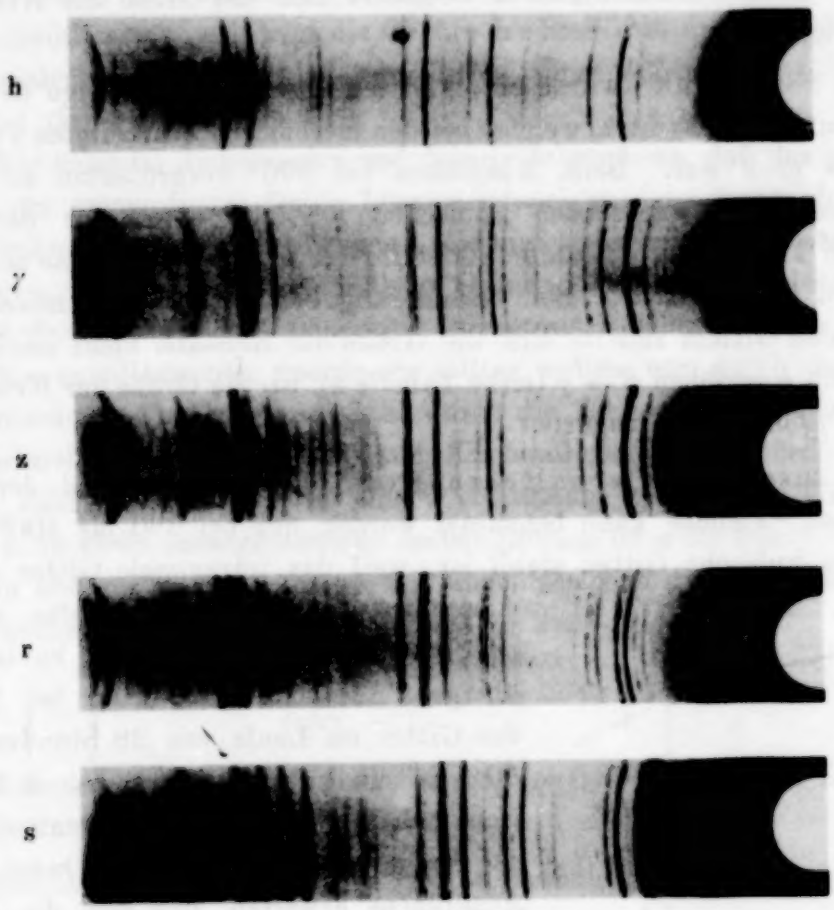


Fig. 4.

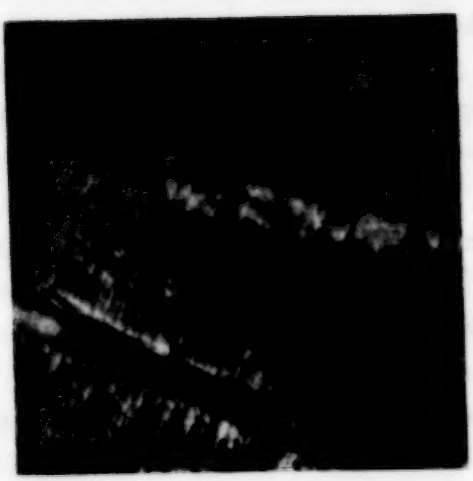


Fig. 5.

Fig. 6.

konnte. Beim Umkristallisieren verändert sich die Größe der Kristalle nur wenig.

Bei 380 bis 405° wurde ein Wachsen der Kristalle infolge der Rekristallisation beobachtet, welches bei den mechanisch bearbeiteten Proben besonders groß war. Beim Ausglühen bei 390° vergrößerten sich die Dimensionen der wachsenden kubischen Kristalle sowie die der bei gegebener Temperatur unstabilen Kristalle der tetragonalen Phase auf das Zehn- und Hundertfache. Bei Veränderung des Achsenverhältnisses des tetragonalen Gitters änderte sich die Größe der Kristalle nicht merklich, außer beim Ausglühen $\beta \rightarrow \gamma$ (siehe Tabelle 4), wo die Größe der Kristalle sich um $^1/_2$ bis $^1/_5$ verringerte.

Diskussion der erhaltenen Resultate. Auf Grund der beschriebenen Versuche kann behauptet werden, daß bei 390 bis 400° und höher das kubische Gitter stabil ist, weil das tetragonale Gitter beim Ausglühen bei dieser Temperatur mehr oder weniger schnell in ein kubisches übergeht. Insbesondere ging bei 390° das Gitter im Laufe von 28 Stunden zu 50 % in ein kubisches über, jedoch kann man nach der Zunahme des Prozentgehalts der kubischen Phase mit der Dauer des Ausglühens erwarten, daß sich die Umwandlung nach 100 bis 200 Stunden vollständig vollziehen wird.

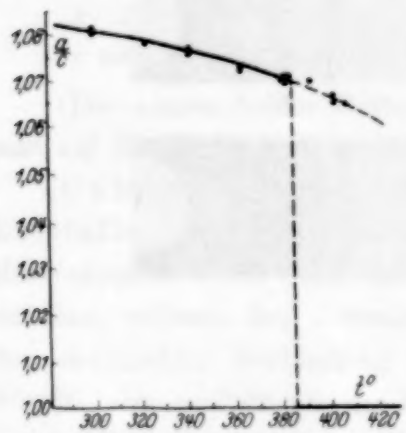


Fig. 7.

Bei 380° ist das tetragonale Gitter bei einem Achsenverhältnis von $1{,}070_6 \pm 0{,}001$ stabil. In der Tat erhalten wir, ob wir von einem kubischen oder einem tetragonalen Gitter mit einem größeren Achsenverhältnis als 1,071 ausgehen, nach dem Ausglühen bei 380° zum Schluß immer dieses Gitter.

Bei 300° kann man ein Gitter mit $a/c = 1{,}081$ oder etwas mehr für stabil ansehen, da dies a/c nach 30 Minuten langem Ausglühen erhalten wurde, und ein weiteres, drei Stunden dauerndes Ausglühen die Zahl nicht merklich veränderte.

Wenn wir annehmen, daß auch bei 320, 340 und 360° die Dauer des Ausglühens genügte, um ein dem Gleichgewicht nahes Verhältnis der Achsen festzustellen, so erhalten wir bei 380 bis 300° eine Kurve des stabilen a/c, die in Fig. 7 dargestellt ist.

Zwischen 380 und 390° verändert sich a/c von 1,07 bis 1. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt die Grenze der Stabilität der kubischen und tetragonalen Phase in der Nähe von 385°. Über 385° ist ein Gitter mit $a/c = 1$ (kubisch) stabil.

Wir nehmen, Johansson und Linde folgend, an, daß das kubische Gitter der ungeordneten festen Lösung entspricht, das tetragonale jedoch einer teilweise geordneten Lösung. Es muß daher ein Grenzwert $(a/c)_0$ existieren, welcher der vollständigen Ordnung entspricht, welchem sich a/c mit dem Sinken der Temperatur asymptotisch nähert.

Ein unvollkommen geordnetes Gitter wollen wir durch den Grad der Ordnung α kennzeichnen, d. h. durch die Zahl der auf regelmäßigen Stellen sich befindenden Gold- und Kupferatome, geteilt durch die gesamte Zahl der Atome. In einem vollständig geordneten Gitter ist $\alpha = 1$, in einer untergeordneten festen Lösung ist $\alpha = 0{,}5$.

In erster Näherung können wir annehmen, daß die Abweichung des Achsenverhältnisses von 1 proportional zu $2\alpha - 1$ ist.

$$\frac{a/c - 1}{(a/c)_0 - 1} = 2\alpha - 1. \qquad (1)$$

Ein geordnetes Gitter nimmt einen um 0,85 % kleineren Raum ein als ein kubisches, was man aus der Tabelle 6 ersehen kann.

Die Änderung von $\sqrt[3]{a^2 c}$ bei der Änderung des Achsenverhältnisses von 1,065 bis 1,081 liegt innerhalb der Meßgenauigkeit.

Tabelle 6.

t	a/c	$\sqrt[3]{a^2 c}$	$a^2 c$	Ausgerechnete Dichte
400°	1	3,872	58,03 10^{-24}	14,83
405	$1{,}065_4$	3,861	—	—
400	$1{,}065_3$	3,861	—	—
400	1,067	3,863	—	—
390	$1{,}070_2$	3,858	—	—
380	$1{,}070_2$	3,856	—	—
380	$1{,}070_6$	3,861	—	—
380	1,070	3,859	—	—
300	$1{,}080_4$	3,860	57,49 10^{-24}	14,96

Der Prozeß des Übergangs aus einem kubischen Gitter in ein tetragonales geschieht, wie man aus dem Ausglühen des Gitters bei 380° ersieht, durch Umkristallisation. Bei 360° wird die Umwandlung schon nach dem ersten Ausglühen vollkommen. Man kann denken, daß sie in derselben Art, nur mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht.

Die Geschwindigkeit der Umwandlungen kann man nach den Röntgenogrammen nur summarisch darstellen, d. h. als die Menge des an allen Oberflächen der wachsenden Kristalle in eine neue Phase übergegangenen Stoffes. Die Anzahl der entstehenden Zentren und die lineare Geschwindigkeit des Wuchses kann man nicht feststellen.

Das tetragonale Gitter geht in das kubische auch durch Rekristallisation über, jedoch sieht man am Beispiel der in Tabelle 1 angegebenen Ausglühversuche, daß das Gitter anfänglich das Achsenverhältnis verringert, dann aber, ohne a/c zu verändern, allmählich von der kubischen Phase „aufgefressen" wird.

Die Geschwindigkeit der Umkristallisation aus dem tetragonalen Gitter in das kubische nimmt rasch mit dem Wachsen der Temperatur zu (siehe Tabelle 1 und 3 und Fig. 2).

Die Geschwindigkeit der Umwandlung aus dem kubischen Gitter in das tetragonale nimmt erst beim Sinken der Temperatur von 380 bis 360° zu, muß dann aber abnehmen, da eine Umwandlung bei Zimmertemperatur nicht stattfindet.

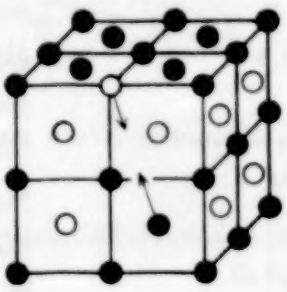


Fig. 8.

Die ausgedehnte Form der wachsenden Kristalle, welche auf der Ätzfläche parallele Streifen bilden, deutet auf eine starke Abhängigkeit der linearen Geschwindigkeit des Wachsens von der Orientierung des wachsenden und verzehrten Kristalls hin.

Der Übergang aus dem tetragonalen Gitter in ein tetragonales mit anderem Achsenverhältnis, vollzieht sich durch eine allmähliche Veränderung von a/c, die an ein Exponentialgesetz erinnert, wie man es aus Fig. 3 ersieht.

Wir sind der Ansicht, daß in diesem Falle die Umwandlung nach Tammann vor sich geht, d. h. die Atome diffundieren im Innern des Kristalls, wobei sie den Grad der Anordnung des Gitters ändern. So hat z. B. das in Fig. 8 dargestellte Gitter einen Grad der Anordnung α von ungefähr 0,9. Wenn die Atome ihre Stellen den angegebenen Pfeilen gemäß wechseln, so erreicht α den Wert 1.

Die Geschwindigkeit der Veränderung von a/c nimmt mit der Temperatur zu, so daß man bei einer Temperatur von über 300° Zwischenzustände nur mit Mühe beobachten kann, dagegen ist es leicht, ein dem Gleichgewichtszustand nahestehendes a/c zu erhalten.

Thermodynamische Erklärung der Umwandlungsprozesse. Im Falle der untersuchten Legierung kann man sich eine ununterbrochene

Reihe von Zuständen von $\alpha = 1$ ($a/c \simeq 1{,}095$) bis $\alpha = 0{,}5$ ($a/c = 1$) denken. Jedem von ihnen entspricht ein Wert des thermodynamischen Potentials ζ, welcher nur von der Temperatur abhängig ist (bei konstantem Druck).

Bei jeder Temperatur gibt es eine Kurve, welche die Abhängigkeit des ζ von a/c darstellt. Der niedrigste Punkt dieser Kurve ist der Gleichgewichtszustand. Unter 385° hat die Kurve ein Minimum zwischen 1,07 und 1,09 (siehe Fig. 9). Über 385° liegt das Minimum bei $a/c = 1$.

Bei einer Temperatur von ungefähr 385° muß es ein Gleichgewicht zwischen dem kubischen und tetragonalen Gitter geben, folglich müssen zwei Minima existieren, bei $a/c = 1$ und 1,069 mit einem gleichen ζ.

Wir wollen annehmen, daß die Kurve ζ sich mit dem Sinken der Temperatur stetig verändert. Dann wird unterhalb 385° ein Minimum bei $a/c = 1$ existieren, welches aber höher sein wird, als dasjenige der tetragonalen Phase. Der Höhenunterschied wird mit dem Sinken der Temperatur größer werden, wenigstens nahe an 385°. Wir wollen daher den Punkt $a/c = 1$ einen quasistationären Zustand nennen.

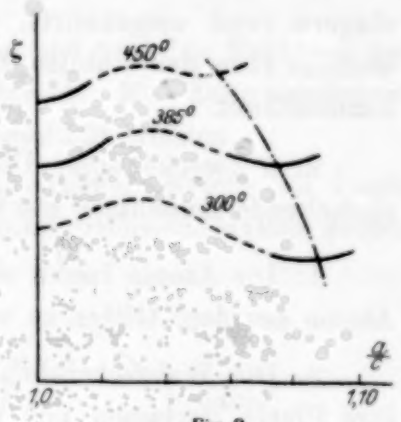


Fig. 9.

Oberhalb 385° muß außer dem Minimum bei $a/c = 1$ noch ein quasistationäres Minimum des tetragonalen Gitters mit einem größeren ζ existieren. Das a/c dieses Minimums liegt auf der Fortsetzung der Abhängigkeitskurve des stabilen a/c von der Temperatur (siehe Fig. 7).

Von diesen Vorstellungen ausgehend, kann man die Übergangsprozesse erklären. Nehmen wir ein bei irgend einer Temperatur stabiles Gitter, und glühen es bei einer anderen Temperatur aus. Das ζ des Gitters wird im ersten Moment des Ausglühens höher als das der Temperatur des Ausglühens entsprechende Minimum sein.

Beim Übergang des tetragonalen Gitters in das tetragonale sinkt die Kurve vom Ausgangswert des a/c monoton zum stabilen, so daß eine kontinuierliche Änderung des ζ bis zu seinem stabilen Werte vor sich gehen kann. Wenn die innere Diffusion genügend rasch fortschreitet, so wird sich die Umwandlung in einer allmählichen Veränderung des a/c bis zum stabilen Zustand zeigen, was auch beim Versuch beobachtet wird.

Wenn aber zwischen dem Ausgangsgitter und dem stabilen Gitter sich ein Maximum der Kurve befindet, so ist ein allmählicher Übergang

unmöglich, weil dann in einem gewissen Bezirk der Kurve das thermodynamische Potential anwachsen müßte. Hier kann nur Umkristallisation stattfinden.

Statistische Berechnung der Prozesse der Umordnung im Gitter. Die unvollkommene Anordnung einer festen Lösung kann man durch eine Wärmebewegung erklären, welche eine Diffusion der Atome hervorruft. In jeder Zeiteinheit verlassen Atome, deren Wärmeenergie größer ist als die Arbeit der Entfernung aus ihrer Ruhelage, ihre Stellen und wandern im Innern des Gitters herum, bis sie einen freien Platz finden oder ein anderes Atom hinausstoßen, um dessen Stelle einzunehmen.

Wenn die Zahl der von den geordneten Plätzen in der Zeiteinheit herausgerissenen Atome die Zahl der sich auf die geordneten Plätze niederlassenden überschreitet, so wird der Grad der Anordnung sich verringern (und umgekehrt), bis ein bewegliches Gleichgewicht eintritt, welches eben den stabilen Zustand des Gitters bei gegebener Temperatur kennzeichnet.

Zum Zwecke einer Überschlagsrechnung wollen wir folgende vereinfachende Annahmen machen:

1. Die Atome lassen sich nur auf freien Stellen nieder, ohne andere Atome aus dem Gitter zu verdrängen.

2. Die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß die Atome von Au und Cu ihre Plätze verlassen und sich auf andere absetzen, sind gleich, darauf deutet die Symmetrie der Abhängigkeitskurve der Temperatur der Umwandlung von der Konzentration der Legierung hin *.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zeiteinheit ein Atom einen geordneten Platz verläßt, wollen wir mit a_1 bezeichnen, dasselbe für einen ungeordneten Platz mit a_2, die Anzahl der Atome jedes Metalls in 1 cm^3 mit N, die Anzahl der wandernden Atome mit n; die Wahrscheinlichkeit für die Möglichkeit, sich auf einem geordneten freien Platz niederzulassen, mit b_1, auf einem ungeordneten Platz mit b_2.

Die Anzahl der freien Plätze im Gitter wird $2n$ sein, davon n „geordnete“ und n „ungeordnete“ für jedes Metall. Wir wollen nun die Atome nur eines der Metalle betrachten. In einer Sekunde verlassen $N\alpha a_1$ Atome ihre geordneten Plätze; $n^2 b_1$ setzen sich; von ungeordneten

* N. S. Kurnakoff, S. F. Zemschuzny, M. Sassedatelew, l. c.

Plätzen werden $N(1-\alpha)a_2$ heruntergerissen; $n^2 b_2$ setzen sich. Für das Gleichgewicht gilt dann:

$$N\alpha a_1 = n^2 b_1,$$
$$N(1-\alpha)a_2 = n^2 b_2,$$

woraus

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{a_2 b_1}{a_1 b_2},$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}} \tag{2}$$

$$n = \sqrt{N\alpha \frac{a_1}{b_1}} \tag{3}$$

a_1, a_2, b_1 und b_2 hängen von der Temperatur und von den Energien der Atome auf geordneten und ungeordneten Stellen ab. Man kann annehmen, daß b_1 und b_2 von der Temperatur wenig beeinflußt wurden.

a_1 und a_2 ist die relative Anzahl von Atomen, welche im Laufe einer Sekunde eine Energie der Wärmebewegung erreichen, welche größer als die Arbeit des Abreißens w_1 und w_2 ist.

Man kann annähernd annehmen, daß die Verteilung der Wärmeenergien dem Maxwellschen Gesetz gehorcht.

In Fig. 10 ist die Verteilung der Wärmeenergien w zwischen den Atomen bei hoher (obere Kurve) und bei niedriger (untere Kurve) Temperatur dargestellt.

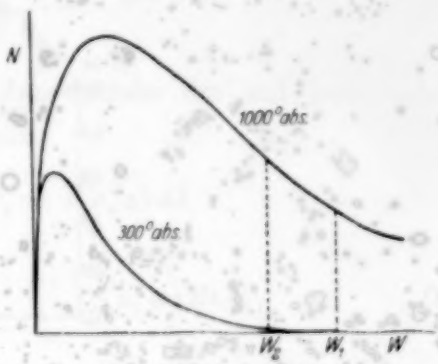


Fig. 10.

Aus der Maxwellschen Verteilung kann man ersehen, daß das Verhältnis a_1/a_2 mit der Temperatur wächst und der 1 zustrebt. Bei fallender Temperatur strebt a_1/a_2 der 0 zu. Also ist α bei niedrigen Temperaturen der 1 nahe und wird bei hohen kleiner, was auch beim Versuche beobachtet wurde.

Die Formeln (2) und (3) gelten dann, wenn man die Energie w_1 und w_2 als unabhängig von α annehmen kann. Im allgemeinen muß man annehmen, daß bei Abnahme von α, d. h. bei Annäherung an den geordneten Zustand, die Niveaus der Energie der geordneten und ungeord-

neten Atome sich einander nähern. Als erste Näherung wollen wir ansetzen:

$$u_2 - u_1 = (u_{20} - u_{10})\,(2\alpha - 1), \tag{4}$$

wo u die Energie des Atoms $= -w$, u_0 die Energie im vollständig geordneten Zustand ist.

Daher werden bei abnehmendem α, a_1 und a_2 demselben Grenzwert zustreben; dasselbe gilt auch für b_1 und b_2. Setzen wir für $\alpha = 1 : a_1 = a_{10}$, $b_1 = b_{10}$ usw., so genügt der Ansatz

$$\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} = \left(\frac{a_{10} b_{20}}{a_{20} b_{10}}\right)^{2\alpha - 1} \tag{5}$$

den genannten Bedingungen.

In Verbindung mit (2) erhalten wir für α die Gleichung

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left(\frac{a_{10} b_{20}}{a_{20} b_{10}}\right)^{2\alpha - 1}}. \tag{6}$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist $\alpha = 0{,}5$. Die andere Lösung ist in ihrer Abhängigkeit von $\frac{a_{10} b_{20}}{a_{20} b_{10}}$ in Fig. 11 dargestellt.

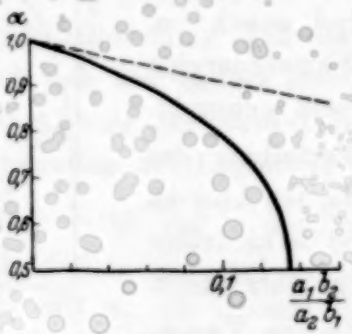


Fig. 11.

Ohne Berücksichtigung der Beziehung (4) würde sich die gestrichelte Kurve ergeben, welche der Formel

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{a_{10} b_{20}}{a_{20} b_{10}}} \tag{6a}$$

entspricht. Diese Formel (vgl. auch die Kurve) gilt näherungsweise bei $\alpha \sim 1$.

Das geordnete Gitter kann oberhalb der Temperatur T_k, welcher $\frac{a_{10}\,b_{20}}{a_{20}\,b_{10}} = 0{,}135$ entspricht, nicht stabil oder quasistabil sein. Unterhalb T_k können ein ungeordnetes und ein unvollkommen geordnetes Gitter existieren, deren relative Stabilität durch den Dampfdruck oder durch das thermodynamische Potential bestimmt wird.

Die Veränderung von α beim Ausglühen. Wir wollen nun die Geschwindigkeit der Veränderung des Grades der Ordnung ausrechnen, indem wir die einfachere Formel (6 a) anwenden. Wir nehmen annähernd an, daß die Anzahl der abgerissenen Atome n nur von der Temperatur und dem momentanen Grade der Ordnung abhängt. Dies ist möglich, wenn die Wanderungsdauer der Atome im Vergleich zur Änderungsgeschwindigkeit von α klein ist. So verändert sich α, z. B. bei 250°, um 0,001 während Minuten und Stunden. Es ist anzunehmen, daß die Wanderungszeit eines Atoms bedeutend kürzer ist.

Dann bestimmt sich α aus der Bedingung, daß die Anzahl der abgerissenen Atome der Anzahl der sich festsetzenden gleich ist

$$N[\alpha a_1 + (1-\alpha)\,a_2] = n^2\,(b_1 + b_2)$$

$$n = \sqrt{\frac{N\,[\alpha a_1 + (1-\alpha)\,a_2]}{b_1 + b_2}}. \tag{7}$$

Beobachten wir die Veränderung der Anzahl der auf geordneten Plätzen sitzenden Atome eines der Metalle:

$$dN = N\,d\alpha = (n^2 b_1 - N a_1 \alpha)\,dt,$$

woraus

$$d\alpha = \left(\frac{b_1\,[a_1\alpha + a_2\,(1-\alpha)]}{b_1 + b_2} - a_1\alpha\right) dt. \tag{8}$$

Daraus folgt durch Integration der Differentialgleichung:

$$\alpha - \frac{1}{1 + \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}} = C e^{-\frac{a_1 b_2 + a_2 b_1}{b_1 + b_2} t}. \tag{9}$$

Bezeichnet α_0 den Anfangsgrad der Ordnung, so bestimmt sich die Integrationskonstante:

$$C = \alpha_0 - \frac{1}{1 + \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}}. \tag{9 a}$$

Man sieht also, daß α dem bei gegebener Temperatur stabilen Werte asymptotisch zustrebt.

Es wäre noch zu berücksichtigen, daß in einer Legierung mit ordnungslos orientierten Kristallen die Veränderung von α und a/c elastische Spannungen hervorrufen muß, welche die Veränderung von α verlangsamen.

Berechnung des α aus den allgemeinen Gesetzen der statistischen Physik. Der dargestellte vereinfachte Mechanismus der Diffusion erklärt die Prozesse im Gitter in qualitativer Hinsicht. Auch wenn wir einen komplizierteren Mechanismus annehmen, in welchem die im Gitterverbande befindlichen Atome durch die wandernden Atome verdrängt werden können, so wird doch, ebenso wie früher, die Wahrscheinlichkeit des Verlassens der geordneten Stellen kleiner sein als diejenige der ungeordneten, und die Wahrscheinlichkeit des Niederlassens an einer geordneten Stelle größer als diejenige an einer ungeordneten Stelle. Der Charakter der Veränderung von α wird derselbe sein.

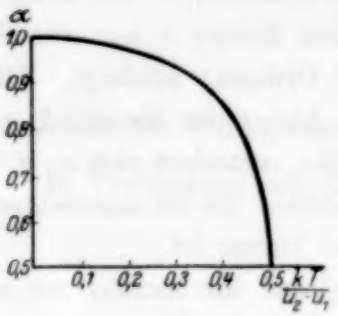


Fig. 12.

Man kann α, ganz abgesehen vom Mechanismus des Ausreißens, berechnen, indem man von einer Gleichung der statistischen Physik ausgeht:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{e^{-\frac{u_1}{kT}}}{e^{-\frac{u_2}{kT}}} \simeq e^{\frac{u_{20}-u_{10}}{kT}(2\alpha-1)}, \tag{10}$$

woraus

$$\alpha \doteq \frac{1}{1+e^{-\frac{u_{20}-u_{10}}{kT}(2\alpha-1)}}. \tag{11}$$

Die Lösung dieser Gleichung $\alpha = 0{,}5$ existiert bei jeder Temperatur. Die andere Lösung gibt eine Abhängigkeit des α des geordneten Gitters von der Temperatur.

Aus Fig. 12 ersieht man die Abhängigkeit von α von $\frac{kT}{u_{20}-u_{10}}$. Das geordnete Gitter kann nur bei $T < T_k$ stabil sein, wo

$$T_k = \frac{u_{20}-u_{10}}{2k} \tag{12}$$

ist. Wenn wir Formel (1) gebrauchen, können wir T_k graphisch nach den Werten von a/c für zwei Temperaturen finden. Ausgehend von Werten:

$$a/c = 1{,}0706 \text{ bei } 380^0,$$
$$a/c = 1{,}0812 \text{ bei } 300^0$$

erhalten wir $T_k = 545^0$. Daraus berechnet sich:

$$u_{20} - u_{10} = 1{,}5 \cdot 10^{-13} \text{ Erg.}$$

Für ein Gramm-Atom erhalten wir:

$$N(u_{20} - u_{10}) = 3600 \text{ cal.}$$

Für das Verhältnis der Achsen des vollständig geordneten Gitters folgt wiederum auf Grund von (1):

$$(a/c)_0 = 1{,}099.$$

Zum Schluß erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, dem Vorsteher des Laboratoriums der molekularen Physik des Physikalisch-Technischen Röntgeninstituts, Herrn Prof. J. W. Obreimow, für die guten Ratschläge und sein Interesse an meiner Arbeit, meinen tiefen Dank auszusprechen. Herrn Prof. V. R. Bursian bin ich für die freundliche Hilfe bei der Abfassung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Röntgenspektroskopische Messungen der *M*-Serie der Elemente Uran bis Gadolinium.

Von **Ernst Lindberg** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. Juni 1928.)

Mit einem Präzisionsspektrographen vom Siegbahntypus ist eine Durchmusterung der *M*-Serie der Elemente U (92) bis Gd (66) ausgeführt worden. Durch Benutzung sehr dünner Spaltdeckung hat eine große Anzahl neuer Linien ausgemessen werden können. Von den neuen Linien, die von Element zu Element systematisch verfolgt worden sind, möchten besonders die Linien $M_{III}\,O_V$, $M_{III}\,N_{IV}$, $M_{IV}\,N_{III}$ und $M_{IV}\,N_{II}$ hervorgehoben werden. — Unabhängig von einer in der Zeitschrift für Physik schon publizierten Untersuchung über das zusammengesetzte Röntgendublett $M_{\alpha_1,\,\alpha_2,\,\beta}$ ist der Multiplettcharakter desselben im Gebiet der seltenen Erden nachgewiesen worden. — Die aus den Intensitätsregeln erhaltenen Intensitätsverhältnisse gewisser, angegebener Linien haben durch die aufgenommenen Spektrogramme qualitativ geprüft werden können.

Die *M*-Serie wurde im Jahre 1916 von M. Siegbahn* entdeckt. Mehrere seiner Schüler haben später die Erforschung der *M*-Serie fortgesetzt. W. Stenström** (1919) hat die Linien α, β und γ der Elemente U (92) bis Dy (66) ausgemessen. Mit Hilfe vervollkommneter Vakuumspektrographen und intensiver arbeitender Röntgenröhren ist es E. Hjalmar*** (1923) gelungen, eine große Anzahl neuer Linien der Elemente U (92) bis Dy (66) auszumessen. Im Jahre 1924 hat R. Thoraeus**** die *M*-Serie des Elements Wolfram (74) studiert. — Schließlich ist zu erwähnen, daß die *M*-Serie des Elements Wolfram von W. Zumstein† (1925) untersucht wurde.

Während der letzten Jahre bin ich mit einer Durchmusterung der *M*-Serie beschäftigt gewesen, über die ich hier kurz berichten will. Die Untersuchung umfaßt die Elemente U (92) bis Gd (64), unter ihnen auch die neuentdeckten Elemente Re (75) und Hf (72)††.

Bei der Untersuchung habe ich einen Siegbahnschen Vakuumspektrographen mit Präzisionsskale benutzt. Sein Radius war 124,85 mm.

---

* M. Siegbahn, C. R. **161**, 787, 1916. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 278, 1916.

** W. Stenström, Ann. d. Phys. **57**, 347, 1918. Diss. Lund, 1919.

*** E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923. Diss. Lund.

**** R. Thoraeus, ebenda **26**, 396, 1924.

† R. V. Zumstein, Phys. Rev. **25**, 747, 1925.

†† Die Direktion der Philips' Glühlampenfabrik hat dem Physikalischen Institut das Hafnium-Präparat freundlichst zur Verfügung gestellt; das Rhenium-Präparat ist ein Geschenk von I. und W. Noddack. Ich möchte hier meinen besten Dank für die liebenswürdige Überlassung aussprechen.

Tabelle 1. Uran. Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
28	$M_{II}\ O_{IV}$	18° 31,4′	± 0	± 0°	9° 15,7′	2439
29	$M_{I}\ N_{III}$	22 8,9	− 2,8	− 1 17,0′	10 25,9	2744
29	$M_{II}\ N_{IV}$	22 8,9	− 1,65	− 0 45,4	10 41,7	2813
29	$M_{III}\ O_{V}$	22 8,9	+ 0,5	+ 0 13,8	11 11,3	2941
30	$M_{III}\ O_{I}$	25 17,4	− 3,45	− 1 34,9	11 51,2	3113
31	$M_{II}\ N_{I}$	26 29,2	− 2,55	− 1 10,2	12 39,5	3321
31	$M_{III}\ N_{V}$	26 29,2	± 0	± 0	13 14,6	3472
31	$M_{III}\ N_{...}$	26 29,2	+ 0,7	+ 0 19,3	13 24,2	3513
31	$M_{IV}\ O_{...}$	26 29,2	+ 1,65	+ 0 45,4	13 37,3	3569
32	β'	28 20,0	− 0,2	− 0 5,5	14 7,2	3697
6	$M_{IV}\ N_{VI}$	28 19,9	− 0,02	− 0 0,6	14 9,6	3708
32	α''	28 20,0	+ 3,0	+ 1 22,6	14 51,3	3885
5	$M_{V}\ N_{VII}$	29 52,7	− 0,10	− 0 2,8	14 54,9	3901
32	$M_{V}\ N_{VI}$	28 20,0	+ 3,5	+ 1 36,4	14 57,7	3913
33	$M_{III}\ N_{I}$	33 10,9	− 0,1	− 0 2,8	16 34,0	4321
33	$M_{IV}\ N_{III}$	33 10,9	+ 4,95	+ 2 16,1	17 43,5	4614
34	$M_{...}\ N_{III}$	38 0,9	± 0	± 0	19 0,4	4936
34	$M_{IV}\ N_{II}$	38 0,9	+ 1,8	+ 0 49,5	19 25,2	5039

Tabelle 2. Thorium. Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
35	$M_{II}\ O_{IV}$	19° 51,0′	± 0	± 0°	9° 55,5′	2612
36	$M_{I}\ N_{III}$	23 27,0	− 2,4	− 1 6,1′	11 10,4	2937
37	$M_{II}\ N_{IV}$	23 48,9	− 2,05	− 0 56,4	11 26,2	3005
37	$M_{III}\ O_{V}$	23 48,9	− 0,05	− 0 1,5	11 53,7	3124
38	$M_{III}\ N_{V}$	27 55,4	+ 0,25	+ 0 6,9	14 1,1	3671
38	$M_{III}\ N_{IV}$	27 55,4	+ 0,9	+ 0 24,8	14 10,1	3710
38	$M_{IV}\ O_{II}$	27 55,4	+ 2,5	+ 1 8,8	14 32,1	3804
39	β'	30 4,6	− 0,15	− 0 4,1	15 0,2	3924
8	$M_{IV}\ N_{VI}$	30 4,0	+ 0,03	+ 0 0,8	15 2,4	3933
39	α''	30 4,6	+ 3,05	+ 1 24,0	15 44,3	4111
7	$M_{V}\ N_{VII}$	31 39,2	− 0,07	− 0 1,9	15 48,6	4129
39	$M_{V}\ N_{VI}$	30 4,6	+ 3,55	+ 1 37,7	15 51,1	4140
40	$M_{III}\ N_{I}$	35 7,4	− 0,35	− 0 9,6	17 28,9	4553
41	$M_{IV}\ N_{III}$	40 29,8	− 6,05	− 2 46,3	18 51,7	4900
41	$M_{V}\ N_{III}$	40 29,8	− 0,3	− 0 8,3	20 10,7	5228
41	$M_{IV}\ N_{II}$	40 29,8	+ 1,45	+ 0 39,9	20 34,8	5327

Die Spannung, mit der ich gearbeitet habe, variierte zwischen 3 und 7 kV. Die Stromstärke war bei Anwendung einer Oxydspirale 15 mA; bei Anwendung von Wolframglühspiralen konnte indessen eine noch größere Stromstärke erreicht werden. Die Expositionszeit betrug zwischen 10 Minuten und 3 Stunden.

Die ausgemessenen Wellenlängen liegen in dem Intervall 2,5 bis 11,5 Å.-E., und als Spaltdeckung sind deswegen verschiedene Arten von Häutchen oder Folien verwendet worden.

Tabelle 3. Wismut. Metallpulver an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
42	$M_I\ N_{III}$	29° 41,9′	− 2,6	− 1° 11,5′	14° 15,2′	3731
42	$M_{II}\ N_{IV}$	29 41,9	− 0,95	− 0 26,1	14 37,9	3828
42	$M_{III}\ O_V$	29 41,9	+ 0,7	+ 0 19,3	15 0,6	3925
43	$M_{III}\ O_I$	33 31,9	− 4,75	− 2 10,6	15 40,6	4095
44	$M_{III}\ N_V$	34 40,0	+ 0,1	+ 0 2,8	17 21,4	4521
44	$M_{III}\ N_{IV}$	34 40,0	+ 0,75	+ 0 20,7	17 30,3	4559
44	$M_{IV}\ O_{II}$	34 40,0	+ 5,15	+ 2 21,7	18 30,8	4812
45	β'	39 25,5	− 4,05	− 1 51,4	18 47,0	4880
10	$M_{IV}\ N_{VI}$	37 40,6	+ 0,08	+ 0 2,2	18 51,4	4898
45	α''	39 25,5	− 0,45	− 0 12,4	19 36,5	5086
9	$M_V\ N_{VII}$	39 25,5	− 0,09	− 0 2,5	19 41,5	5107
45	$M_V\ N_{VI}$	39 25,5	+ 0,1	+ 0 2,8	19 44,1	5118
46	$M_{III}\ N_I$	42 45,9	± 0	± 0	21 22,9	5525
47	$M_{IV}\ N_{III}$	48 0,0	− 0,3	− 0 8,3	23 55,8	6148
48	$M_V\ N_{III}$	50 46,9	+ 0,15	+ 0 4,1	25 25,5	6507
48	$M_{IV}\ N_{II}$	50 46,9	+ 1,3	+ 0 35,8	25 41,3	6570

Tabelle 4. Blei. Metallpulver an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
49	$M_I\ N_{III}$	30° 53,4′	− 2,95	− 1° 21,1′	14° 46,1′	3863
49	$M_{II}\ N_{IV}$	30 53,4	− 1,25	− 0 34,4	15 9,5	3965
49	$M_{III}\ O_V$	30 53,4	+ 0,45	+ 0 12,4	15 32,9	4062
49	$M_{III}\ O_I$	30 53,4	+ 3,4	+ 1 33,5	16 13,4	4234
50	$M_{III}\ N_V$	35 51,8	± 0	± 0	17 55,9	4666
50	$M_{III}\ N_{IV}$	35 51,8	+ 0,6	+ 0 16,5	18 4,1	4701
51	β'	39 41,1	− 1,75	− 0 48,2	19 26,4	5044
12	$M_{IV}\ N_{VI}$	39 2,9	− 0,01	− 0 0,3	19 31,3	5064
51	$M_V\ O_{III}$	39 41,1	+ 0,2	+ 0 5,5	19 53,3	5156
51	α'	39 41,1	+ 1,65	+ 0 45,4	20 13,2	5238
51	α''	39 41,1	+ 1,95	+ 0 53,7	20 17,4	5255
11	$M_V\ N_{VII}$	40 43,3	± 0	± 0	20 21,6	5273
51	$M_V\ N_{VI}$	39 41,1	+ 2,5	+ 1 8,8	20 24,9	5286
52	$M_{III}\ N_I$	44 4,9	+ 0,1	+ 0 2,8	22 3,8	5693
53	$M_{IV}\ N_{III}$	52 42,3	− 6,55	− 3 0,0	24 51,1	6369
53	$M_V\ N_{III}$	52 42,3	− 0,05	− 0 1,5	26 20,4	6724
53	$M_{IV}\ N_{II}$	52 42,3	+ 1,1	+ 0 30,3	26 36,8	6789

In dem Wellenlängengebiet 2,5 bis 4 Å.-E. habe ich als Spaltdeckung teils eine Aluminiumfolie (Dicke etwa 3 μ), teils ungefärbte und mit Alkohol gewaschene Goldschlägerhaut benutzt. In dem Wellenlängengebiet 4 bis 8 Å.-E. ist als Spaltdeckung hauptsächlich ein dünnes Celluloidhäutchen, mit Chrysoidin gefärbt, und in dem Intervall 8 bis 11,5 Å.-E. teils eine dünne Aluminiumfolie (Dicke etwa 3 μ), teils ein ungefärbtes Celluloidhäutchen benutzt worden. Bei der Verwendung einer durchsichtigen Spaltdeckung wurde als Strahlungsschutz gegen das

Tabelle 5. Thallium. Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	α_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
78	$M_I\ N_{III}$	32° 1,0′	− 3,0	− 1° 22,6′	15° 19,2′	4004
78	$M_{II}\ N_{IV}$	32 1,0	− 1,2	− 0 33,0	15 44,0	4109
78	$M_{III}\ O_V$	32 1,0	+ 0,45	+ 0 12,4	16 6,7	4206
79	$M_{III}\ N_V$	37 1,0	+ 0,05	+ 0 1,5	18 31,2	4814
79	$M_{III}\ N_{IV}$	37 1,0	+ 0,75	+ 0 20,7	18 40,8	4854
80	β'	40 24,0	− 0,25	− 0 6,9	20 8,5	5219
80	$M_{IV}\ N_{VI}$	40 24,0	+ 0,08	+ 0 2,2	20 13,1	5238
80	α'	40 24,0	+ 3,2	+ 1 28,1	20 56,0	5415
80	α''	40 24,0	+ 3,5	+ 1 36,4	21 0,2	5432
80	$M_V\ N_{VII}$	40 24,0	+ 3,85	+ 1 46,0	21 5,0	5452
80	$M_V\ N_{VI}$	40 24,0	+ 4,0	+ 1 50,1	21 7,0	5460
81	$M_{III}\ N_I$	45 42,5	− 0,3	− 0 8,3	22 47,1	5869
82	$M_V\ N_{III}$	54 40,0	± 0	± 0	27 20,0	6959
82	$M_{IV}\ N_{II}$	54 40,0	+ 1,05	+ 0 28,9	27 34,4	7015

Tabelle 6. Gold. Metall an Cu-Anode gelötet. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	α_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
54	$M_I\ N_{III}$	34° 6,1′	− 2,65	− 1° 12,9′	16° 26,6′	4290
54	$M_{II}\ N_{IV}$	34 6,1	− 0,35	− 0 9,6	16 58,2	4423
54	$M_{III}\ O_V$	34 6,1	+ 1,2	+ 0 33,0	17 19,5	4513
54	$M_{III}\ O_I$	34 6,1	+ 4,3	+ 1 58,3	18 2,3	4693
55	$M_{III}\ N_V$	39 34,7	+ 0,05	+ 0 1,5	19 48,1	5134
55	$M_{III}\ N_{IV}$	39 34,7	+ 0,75	+ 0 20,6	19 57,6	5174
56	β'	44 21,0	− 2,25	− 1 1,9	21 39,5	5594
14	$M_{IV}\ N_{VI}$	43 31,1	− 0,13	− 0 3,4	21 43,8	5611
56	$M_V\ O_{III}$	44 21,0	+ 0,6	+ 0 16,5	22 18,7	5754
56	α'	44 21,0	+ 1,3	+ 0 35,8	22 28,4	5793
56	α''	44 21,0	+ 1,6	+ 0 44,1	22 32,5	5810
13	$M_V\ N_{VII}$	45 14,9	− 0,05	− 0 1,5	22 36,7	5827
56	$M_V\ N_{VI}$	44 21,0	+ 2,15	+ 0 59,2	22 40,1	5841
57	$M_{III}\ N_I$	48 43,1	− 0,2	− 0 5,5	24 18,8	6240
58	$M_{IV}\ N_{III}$	55 46,1	− 0,05	− 0 1,5	27 52,3	7085
59	$M_V\ N_{III}$	59 36,0	− 1,55	− 0 42,7	29 26,6	7450
59	$M_{IV}\ N_{II}$	59 36,0	− 0,5	− 0 13,8	29 41,1	7505

sichtbare Licht der Glühspirale eine Aluminiumfolie von 0,7 μ Dicke zwischen dem Kristall und der photographischen Platte angebracht. Die Spaltweite war 0,18 mm.

Bei den Aufnahmen der Elemente U (92) bis Ta (73) ist ein Gipskristall ($\log 2d = 1.18056$), bei den Aufnahmen der Elemente Hf (72) bis Gd (64) hauptsächlich ein Glimmerkristall ($\log 2d = 1.29786$), mitunter ein Gipskristall benutzt worden.

Eine *M*-Linie entsteht beim Übergang eines Elektrons von einem *N*-, *O*- oder *P*-Niveau zu einem *M*-Niveau. Die Linien, die nach den

Tabelle 7. Platin. Metall an Cu-Anode gelötet. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
60	$M_I\ N_{III}$	35° 10,9′	− 2,25	− 1° 1,9′	17° 4,5′	4450
60	$M_{II}\ N_{IV}$	35 10,9	+ 0,15	+ 0 4,1	17 37,5	4589
60	$M_{III}\ O_V$	35 10,9	+ 1,75	+ 0 48,1	17 59,5	4681
60	$M_{III}\ O_I$	35 10,9	+ 4,95	+ 2 16,1	18 43,5	4865
61	$M_{III}\ N_V$	40 56,1	+ 0,15	+ 0 4,1	20 30,1	5308
61	$M_{III}\ N_{IV}$	40 56,1	+ 0,8	+ 0 22,0	20 39,0	5345
62	β'	46 1,0	− 2,3	− 1 3,3	22 28,8	5795
16	$M_{IV}\ N_{VI}$	45 9,9	− 0,09	− 0 2,5	22 33,7	5815
62	$M_V\ O_{III}$	46 1,0	+ 0,9	+ 0 24,8	23 12,9	5974
62	α'	46 1,0	+ 1,3	+ 0 35,8	23 18,4	5996
62	α''	46 1,0	+ 1,55	+ 0 42,7	23 21,8	6010
15	$M_V\ N_{VII}$	46 58,9	− 0,14	− 0 3,9	23 27,5	6033
62	$M_V\ N_{VI}$	46 1,0	+ 2,15	+ 0 59,2	23 30,1	6044
63	$M_{III}\ N_I$	48 49,9	+ 3,2	+ 1 28,0	25 8,9	6441
64	$M_{IV}\ N_{III}$	57 58,0	+ 0,2	+ 0 5,5	29 1,7	7354
65	$M_V\ N_{III}$	61 26,0	− 0,4	− 0 11,0	30 37,5	7720
65	$M_{IV}\ N_{II}$	61 26,0	+ 0,6	+ 0 16,5	30 51,2	7772

Tabelle 8. Iridium. Metall an Cu-Anode gelötet. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
66	$M_{II}\ N_{IV}$	36° 41,0′	± 0	± 0°	18° 20,5′	4769
66	$M_{III}\ O_V$	36 41,0	+ 1,55	+ 0 42,7′	18 41,8	4858
67	$M_{III}\ N_V$	42 21,0	+ 0,25	+ 0 6,9	21 13,9	5488
67	$M_{III}\ N_{IV}$	42 21,0	+ 0,95	+ 0 26,2	21 23,6	5528
68	β'	48 1,0	− 2,85	− 1 18,5	23 21,2	6008
18	$M_{IV}\ N_{IV}$	48 39,2	− 3,95	− 1 48,7	23 25,2	6024
68	α'	48 1,0	+ 0,85	+ 0 23,4	24 12,2	6213
68	α''	48 1,0	+ 1,15	+ 0 31,7	24 16,3	6230
17	$M_V\ N_{VII}$	48 39,2	+ 0,09	+ 0 2,5	24 20,8	6248
68	$M_V\ N_{VI}$	48 1,0	+ 1,7	+ 0 46,8	24 23,9	6260
69	$M_{III}\ N_I$	52 12,6	− 0,3	− 0 8,3	26 2,1	6652
70	$M_{IV}\ N_{III}$	60 26,0	± 0	± 0	30 13,0	7627
71	$M_V\ N_{III}$	63 38,0	+ 0,2	+ 0 5,5	31 51,7	8000
71	$M_{IV}\ N_{II}$	63 38,0	+ 1,1	+ 0 30,3	32 4,1	8047

Tabelle 9. Osmium. Osmat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
83	$M_{III}\ N_V$	44° 0,0′	− 0,15	− 0° 4,1′	21° 57,9′	5669
83	$M_{III}\ N_{IV}$	44 0,0	+ 0,7	+ 0 19,3	22 9,6	5717
84	β'	49 41,0	− 2,45	− 1 7,5	24 16,7	6232
85	$M_{IV}\ N_{VI}$	48 45,5	− 0,05	− 0 1,5	24 22,0	6253
84	α'	49 41,0	+ 1,3	+ 0 35,8	25 8,4	6438
84	α''	49 41,0	+ 1,65	+ 0 45,4	25 13,2	6457
85	$M_V\ N_{VII}$	48 45,5	+ 4,00	+ 1 50,5	25 17,8	6476
86	$M_V\ N_{III}$	66 31,1	− 0,4	− 0 11,0	33 10,0	8291
86	$M_{IV}\ N_{II}$	66 31,1	+ 0,6	+ 0 16,5	33 23,8	8342

Tab. 10. Rhenium. Metallpulver an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\cdot E.}$
103	$M_{IV}\ N_{VI}$	38° 9,2′	+ 0,02	+ 0° 0,6′	19° 4,9′	6491
104	$M_{V}\ N_{VII}$	39 32,1	± 0	± 0	19 46,0	6715

Tab. 11. Wolfram. Metallplatte an Cu-Anode festgeklemmt. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\cdot E.}$
22	$M_{I}\ N_{III}$	40° 59,9′	− 2,55	− 1° 10,2′	19° 54,8′	5162
22	$M_{II}\ N_{IV}$	40 59,9	+ 0,6	+ 0 16,5	20 38,2	5341
22	$M_{III}\ O_{V}$	40 59,9	+ 2,3	+ 1 3,3	21 1,6	5438
22	$M_{III}\ O_{I}$	40 59,9	+ 5,5	+ 2 31,4	21 45,6	5618
23	$M_{III}\ N_{V}$	47 19,9	− 0,15	− 0 4,1	23 37,9	6075
23	$M_{III}\ N_{IV}$	47 19,9	+ 0,65	+ 0 17,9	23 48,9	6119
24	β'	52 49,5	− 0,45	− 0 12,4	26 18,5	6717
4	$M_{IV}\ N_{VI}$	52 51,3	− 0,07	− 0 1,9	26 24,7	6741
24	$M_{IV}\ O_{II}$	52 49,5	+ 0,95	+ 0 26,1	26 37,8	6793
24	α'	52 49,5	+ 3,5	+ 1 36,3	27 12,9	6931
24	α''	52 49,5	+ 3,8	+ 1 44,5	27 17,0	6947
3	$M_{V}\ N_{VII}$	54 47,2	− 0,10	− 0 2,8	27 22,2	6967
25	$M_{III}\ N_{I}$	58 0,0	− 0,05	− 0 1,5	28 59,2	7344
26	$M_{IV}\ N_{III}$	68 39,9	+ 0.2	+ 0 5,5	34 22,7	8557
27	$M_{V}\ N_{III}$	71 39,9	+ 1,4	+ 0 38,5	36 9,2	8941
27	$M_{IV}\ N_{II}$	71 39,9	+ 2,1	+ 0 57,8	36 18,8	8975

Tab. 12. Tantal. Metallplatte an Cu-Anode festgeklemmt. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\cdot E.}$
19	$M_{III}\ N_{V}$	49° 6,4′	± 0	± 0°	24° 33,2′	6298
19	$M_{III}\ N_{IV}$	49 6,4	+ 0,75	+ 0 20,6′	24 43,5	6339
2	β'	55 4,4	− 0,45	− 0 12,4	27 26,0	6982
2	$M_{IV}\ N_{VI}$	55 4,4	± 0	± 0	27 32,2	7006
2	$M_{IV}\ O_{II}$	55 4,4	+ 1.4	+ 0 38,5	27 51,4	7082
2	α'	55 4,4	+ 3,6	+ 1 39,0	28 21,7	7199
2	α''	55 4,4	+ 3,95	+ 1 48,6	28 26,5	7218
1	$M_{V}\ N_{VII}$	57 1,6	+ 0,01	+ 0 0,3	28 30,9	7235
20	$M_{III}\ N_{I}$	60 11,5	− 0,1	− 0 2,8	30 4,3	7594
21	$M_{V}\ N_{III}$	74 5,9	+ 3,4	+ 1 33,5	37 49,7	9295
21	$M_{IV}\ N_{II}$	74 5,9	+ 3,7	+ 1 41,8	37 53,8	9309

Tab. 13.
Hafnium. Metallplatte an Cu-Anode festgeklemmt. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X\cdot E.}$
98	$M_{III}\ N_{V}$	38° 25,5′	− 0,05	− 0° 1,5′	19° 12,0′	6529
99	β'	44 31,0	− 3,5	− 1 36,4	21 27,3	7262
100	$M_{IV}\ N_{VI}$	43 5,5	− 0,03	− 0 0,8	21 32,3	7289
101	α'	46 42,5	− 5,25	− 2 24,5	22 9,0	7486
101	α''	46 42,5	− 5,0	− 2 17,6	22 12,4	7504
99	$M_{V}\ N_{VII}$	44 31,0	+ 0,04	+ 0 1,1	22 16,0	7523
101	$M_{III}\ N_{I}$	46 42,5	± 0	± 0	23 21,2	7871
102	$M_{V}\ N_{III}$ / $M_{IV}\ N_{II}$	58 16,0	± 0	± 0	29 8,0	9666

Tabelle 14. Cassiopeium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
95	β'	44°53,0′	− 0,25	− 0° 6,9′	22°23,0′	7561
95	$M_{IV}\ N_{VI}$	44 53,0	+ 0,11	+ 0 3,0	22 28,0	7587
95	α'	44 53,0	+ 2,85	+ 1 18,5	23 5,7	7788
95	α''	44 53,0	+ 3,2	+ 1 28,1	23 10,5	7814
96	$M_{V}\ N_{VII}$	46 20,0	+ 0,19	+ 0 5,2	23 12,6	7825
97	$M_{V}\ N_{III}$ / $M_{IV}\ N_{II}$	60 50,0	− 0,2	− 0 5,5	30 22,2	10038

Tabelle 15. Ytterbium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips oder Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
87	$M_{III}\ N_{V}$	41°12,0′	+ 0,3	+ 0° 8,3′	20°40,1′	7008
72	β'	62 42,0	− 0,25	− 0 6,9	31 17,5	7872
72	$M_{IV}\ N_{VI}$	62 42,0	+ 0,1	+ 0 2,8	31 22,4	7890
72	α''	62 42,0	+ 4,3	+ 1 58,4	32 22,2	8106
72	α_{I}	62 42,0	+ 4,65	+ 2 8,0	32 25,0	8124
72	α_{II}	62 42,0	+ 5,2	+ 2 23,1	32 32,5	8152
73	$M_{III}\ N_{I}$	67 33,0	+ 0,5	+ 0 13,8	33 53,4	8451
88	$M_{V}\ N_{III}$ / $M_{IV}\ N_{II}$	63 29,1	+ 0,25	+ 0 6,9	31 48,0	10462

Tabelle 16. Erbium. Oxyd oder Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Gips.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
74	$M_{III}\ N_{V}$	60° 1,0′	− 0,8	− 0°22,0′	29°49,5′	7537
74	$M_{III}\ N_{IV}$	60 1,0	+ 0,05	+ 0 1,5	30 1,2	7582
75	β'	68 56,0	− 0,8	− 0 22,0	34 17,0	8537
75	$M_{IV}\ N_{VI}$	68 56,0	− 0,15	− 0 4,1	34 25,9	8569
76	α_{I}	70 51,0	+ 0,05	+ 0 1,5	35 26,2	8787
76	α_{II}	70 51,0	+ 0,5	+ 0 13,8	35 32,4	8809
76	α_{III}	70 51,0	+ 0,95	+ 0 26,2	35 38,6	8831
77	$M_{V}\ N_{III}$ / $M_{IV}\ N_{II}$	97 11,0	− 0,45	− 0 12,4	48 29,3	11348

Tabelle 17. Holmium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
89	$M_{III}\ N_{V}$	47° 0,0′	− 0,7	− 0°19,3′	23°20,3′	7866
90	β'	54 56,5	− 3,5	− 1 36,4	26 40,0	8911
90	$M_{IV}\ N_{VI}$	54 56,5	− 2,95	− 1 21,2	26 47,6	8950
90	α_{I}	54 56,5	− 0,2	− 0 5,5	27 25,5	9145
90	α_{II}	54 56,5	+ 0,55	+ 0 15,1	27 35,8	9197
90	α_{III}	54 56,5	+ 0,9	+ 0 24,8	27 40,6	9222

Tabelle 18. Dysprosium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	$\lambda_{in\ X.E.}$
91	β'	57°29,0′	− 3,3	− 1°30,8′	27°59,1′	9316
91	$M_{IV}\ N_{VI}$	57 29,0	− 2,8	− 1 17,1	28 5,9	9351
91	α_{I}	57 29,0	− 0,3	− 0 8,3	28 40,3	9526
91	α_{II}	57 29,0	+ 0,1	+ 0 2,8	28 45,9	9554
91	α_{III}	57 29,0	+ 0,55	+ 0 15,1	28 52,0	9585
91	α_{IV}	57 29,0	+ 1,0	+ 0 27,5	28 58,2	9617

Tabelle 19. Terbium. Oxyd an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X.E.
92	$M_{IV}\,N_{VI}$	60° 10,0′	− 2,55	− 1° 10,2′	29° 29,9′	9776
92	α_I	60 10,0	− 0,3	− 0 8,3	30 0,8	9932
92	α_{II}	60 10,0	+ 0,05	+ 0 1,5	30 5,7	9956
92	α_{III}	60 10,0	+ 0,9	+ 0 24,8	30 17,4	10014
92	α_{IV}	60 10,0	+ 1,4	+ 0 38,5	30 24,2	10048

Tabelle 20. Gadolinium. Sulfat an Cu-Anode. Gitter: Glimmer.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X.E.
93	$M_{IV}\,N_{VI}$	62° 9,0′	− 0,2	− 0° 5,5′	31° 1,7′	10235
—	α_I	—	—	—	—	—
94	α_{II}	63 20,2	− 0,25	− 0 6,9	31 36,6	10407
94	α_{III}	63 20,2	+ 0,2	+ 0 5,5	31 42,8	10437
94	α_{IV}	63 20,2	+ 1,2	+ 0 33,0	31 56,6	10505

Auswahlregeln beim Elektronenübergang von einem *N*-Niveau auf ein *M*-Niveau entstehen können, sind:

$$M_I\,N_{III},\ M_{II}\,N_{IV},\ M_I\,N_{II},\ M_{II}\,N_I,\ M_{III}\,N_V,\ M_{III}\,N_{IV},\ M_{IV}\,N_{VI},\ M_V\,N_{VII},$$
$$M_V\,N_{VI},\ M_{III}\,N_I,\ M_{IV}\,N_{III},\ M_V\,N_{III},\ M_{IV}\,N_{II},$$

und beim Elektronenübergang von einem *O*-Niveau zu einem *M*-Niveau:

$$M_I\,O_{III},\ M_I\,O_{II},\ M_{II}\,O_{IV},\ M_{II}\,O_I,\ M_{III}\,O_V,\ M_{III}\,O_{IV},\ M_{III}\,O_I,\ M_{IV}\,O_{III},$$
$$M_{IV}\,O_{II},\ M_V\,O_{III}.$$

Die *M*-Serie zeichnet sich also durch einen großen Reichtum an Linien aus. Bei der Aufnahme der Spektrogramme ist es deswegen unzweckmäßig, eine Referenzlinienmethode zu verwenden, die ein Verschieben der Platte zwischen der Aufnahme der *M*-Linien und der der Referenzlinie bedeutet, weil man dann zwei verschiedene übereinander gelagerte Wellenlängengebiete bekommt, was die Analyse der Spektrogramme erschwert. Wie Hjalmar und Thoraeus habe ich eine Indexmethode benutzt. Unmittelbar vor der photographischen Platte war ein Fadenkreuz aus sehr dünnem Wolframdraht (Durchmesser 0,016 mm) an der Kassette angebracht. Beim Exponieren erhält man auf der Platte ein weißes, scharfes Bild des Fadenkreuzes. (Die Nullage ist durch eine Aufnahme der Cu K_{α_1}-Linie bestimmt worden.) Bei der Ausmessung der Spektrogramme wurde die Lage der Linien im Verhältnis zu dem Bilde des Fadenkreuzes gemessen. Für die schärfsten Linien, $M_V\,N_{VII}$ und

$M_{IV}\,N_{VI}$, ist diese Ausmessung im Komparator auf 0,01 mm genau ausgeführt worden. Die übrigen Linien sind mit Zeissglasskale unter Verwendung einer Lupe ausgemessen. Die Genauigkeit dieser Abstandsmessung beträgt für die wohldefinierten Linien 0,05 mm, für die mehr verbreiterten und diffusen 0,1 mm.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Tabellen 1 bis 20 zusammengestellt. Φ bezeichnet die Lage des Index, a (in mm) ist der Abstand der Linie vom Index, mit $+$, wenn die Linie auf der langwelligen Seite des Index, mit $-$, wenn die Linie auf der kurzwelligen Seite desselben liegt. $\Delta\varphi$ ist der Winkelwert, der dem Abstand a entspricht. Der gesuchte Winkel, welcher der ausgemessenen Linie entspricht, ist dann $\varphi = \frac{1}{2}[\Phi \pm \Delta\varphi]$.

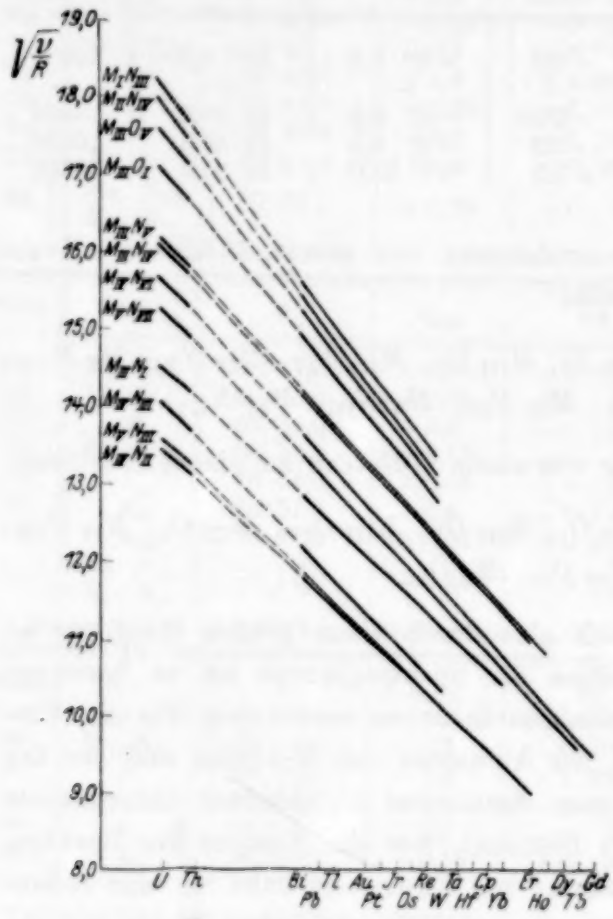


Fig. 1.

Die Tabellen 21 bis 26 enthalten eine Zusammenstellung der Werte von λ, $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ ($\times$ bedeutet, daß die Linie mit einer anderen zusammenfällt.)

Die meisten Diagrammlinien haben von Element zu Element systematisch verfolgt werden können. Diese Linien sind in ein Moseley-Diagramm (Fig. 1) eingetragen. Man ersieht hieraus z. B., daß die $M_{IV}\,N_{VI}$-Linie vom Element U bis zum Element Gd, $M_{III}\,N_V$ bis Ho und $M_V\,N_{III}$ bis Er hat nachgewiesen werden können.

Satelliten auf der kurzwelligen Seite der Diagrammlinien sind für die Linien $M_V\,N_{VII}$ und $M_{IV}\,N_{VI}$ ausgemessen worden. Diese Satelliten, die bekanntlich entstehen, wenn ein Atom eine mehrfache Ionisation erleidet, sind in den Tabellen in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnungsart als α'', α' bzw. β' angegeben.

Tabelle 21. Zusammenstellung der λ-Werte der Elemente U (92) bis Cp (71).

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	Re 75	W 74	Ta 73	Hf 72	Cp 71
$M_{II}\ O_{IV}$	2439	2612	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{I}\ N_{III}$	2744	2937	3731	3863	4004	4290	4450	×	—	—	5162	—	—	—
$M_{II}\ N_{IV}$	2813	3005	3828	3965	4109	4423	4589	4769	—	—	5341	—	—	—
$M_{III}\ O_{V}$	2941	3124	3925	4062	4206	4513	4681	4858	—	—	5438	—	—	—
$M_{III}\ O_{I}$	3113	—	4095	4234	—	4693	4865	—	—	—	5618	—	—	—
$M_{II}\ N_{I}$	3321	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{V}$	3472	3671	4521	4666	4814	5134	5308	5488	5669	—	6075	6298	6529	—
$M_{III}\ N_{IV}$	3513	3710	4559	4701	4854	5174	5345	5528	5717	—	6119	6339	—	—
$M_{IV}\ O_{II}$	3569	3804	4812	×	—	—	—	—	—	—	6793	7082	—	—
β'	3697	3924	4880	5044	5219	5594	5795	6008	6232	—	6717	6982	7262	7561
$M_{IV}\ N_{VI}$	3708	3933	4898	5064	5238	5611	5815	6024	6253	6491	6741	7006	7289	7587
$M_{V}\ O_{III}$	×	×	×	5156	—	5754	5974	—	—	—	—	—	—	—
α'	—	—	—	5238	5415	5793	5996	6213	6438	—	6931	7199	7486	7788
α''	3885	4111	5086	5255	5432	5810	6010	6230	6457	—	6947	7218	7504	7814
$M_{V}\ N_{VII}$	3901	4129	5107	5273	5452	5827	6033	6248	6476	6715	6967	7235	7523	7825
$M_{V}\ N_{VI}$	3913	4140	5118	5286	5460	5841	6044	6260	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{I}$	4321	4553	5525	5693	5869	6240	6441	6652	—	—	7344	7594	7871	—
$M_{IV}\ N_{III}$	4614	4900	6148	6369	—	7085	7354	7627	—	—	8557	—	—	—
$M_{V}\ N_{III}$	4936	5228	6507	6724	6959	7450	7720	8000	8291	—	8941	9295	9666	10038
$M_{IV}\ N_{II}$	5039	5327	6570	6789	7015	7505	7772	8047	8342	—	8975	9309		

Tabelle 22. Zusammenstellung der $\frac{\nu}{R}$-Werte der Elemente U (92) bis Cp (71).

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	Re 75	W 74	Ta 73	Hf 72	Cp 71
$M_{II}\ O_{IV}$	373,6	348,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{I}\ N_{III}$	332,1	310,3	244,2	235,9	227,6	212,4	204,8	×	—	—	176,5	—	—	—
$M_{II}\ N_{IV}$	324,0	303,2	238,0	230,0	221,7	206,0	198,6	191,1	—	—	170,6	—	—	—
$M_{III}\ O_{V}$	309,9	291,7	232,2	224,3	216,7	201,9	194,7	187,6	—	—	167,6	—	—	—
$M_{III}\ O_{I}$	292,7	—	222,5	215,2	—	194,2	187,3	—	—	—	162,2	—	—	—
$M_{II}\ N_{I}$	274,4	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{V}$	262,5	248,2	201,6	195,3	189,3	177,5	171,7	166,0	160,8	—	150,0	144,7	139,6	—
$M_{III}\ N_{IV}$	259,4	245,7	199,9	193,9	187,7	176,1	170,5	164,8	159,4	—	148,9	143,8	—	—
$M_{IV}\ O_{II}$	255,3	239,6	189,4	×	—	—	—	—	—	—	134,1	128,7	—	—
β'	246,5	232,3	186,7	180,7	174,6	162,9	157,3	151,7	146,2	—	135,7	130,5	125,5	120,5
$M_{IV}\ N_{VI}$	245,8	231,7	186,0	179,9	174,0	162,4	156,7	151,3	145,7	140,4	135,2	130,1	125,0	120,1
$M_{V}\ O_{III}$	×	×	×	176,8	—	158,4	152,5	—	—	—	—	—	—	—
α'	—	—	—	174,0	168,3	157,3	152,0	146,7	141,5	—	131,5	126,6	121,7	117,0
α''	234,5	221,7	179,2	173,4	167,8	156,8	151,6	146,3	141,1	—	131,2	126,3	121,4	116,6
$M_{V}\ N_{VII}$	233,6	220,7	178,5	172,8	167,2	156,4	151,1	145,9	140,7	135,7	130,8	125,9	121,1	116,5
$M_{V}\ N_{VI}$	232,9	220,1	178,1	172,4	166,9	156,0	150,8	145,6	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{I}$	210,9	200,2	164,9	160,1	155,3	146,0	141,5	137,0	—	—	124,1	120,0	115,8	—
$M_{IV}\ N_{III}$	197,5	186,0	148,2	143,1	—	128,6	123,9	119,5	—	—	106,5	—	—	—
$M_{V}\ N_{III}$	184,6	174,3	140,1	135,5	131,0	122,3	118,0	113,9	109,9	—	101,9	98,0	94,3	90,8
$M_{IV}\ N_{II}$	180,8	171,1	138,7	134,2	129,9	121,4	117,2	113,2	109,2	—	101,5	97,9		

Tabelle 23. Zusammenstellung der $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der Elemente U (92) bis Cp (71)

	U 92	Th 90	Bi 83	Pb 82	Tl 81	Au 79	Pt 78	Ir 77	Os 76	Re 75	W 74	Ta 73	Hf 72	Cp 71
$M_{II}\ O_{IV}$	19,33	18,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{I}\ N_{III}$	18,22	17,61	15,63	15,36	15,09	14,57	14,31	×	—	—	13,29	—	—	—
$M_{II}\ N_{IV}$	18,00	17,41	15,43	15,16	14,89	14,35	14,09	13,82	—	—	13,06	—	—	—
$M_{III}\ O_{V}$	17,60	17,08	15,24	14,98	14,72	14,21	13,95	13,70	—	—	12,95	—	—	—
$M_{III}\ O_{I}$	17,11	—	14,92	14,67	—	13,93	13,69	—	—	—	12,74	—	—	—
$M_{II}\ N_{I}$	16,56	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{V}$	16,20	15,75	14,20	13,98	13,76	13,32	13,10	12,88	12,68	—	12,25	12,03	11,81	—
$M_{III}\ N_{IV}$	16,11	15,67	14,14	13,92	13,70	13,27	13,06	12,84	12,63	—	12,20	11,99	—	—
$M_{IV}\ O_{II}$	15,98	15,48	13,76	×	—	—	—	—	—	—	11,58	11,34	—	—
β'	15,70	15,24	13,67	13,44	13,21	12,76	12,54	12,32	12,09	—	11,65	11,42	11,20	10,98
$M_{IV}\ N_{VI}$	15,68	15,22	13,64	13,41	13,19	12,74	12,52	12,30	12,07	11,85	11,63	11,40	11,18	10,96
$M_{V}\ O_{III}$	×	×	×	13,29	—	12,58	12,35	—	—	—	—	—	—	—
α'	—	—	—	13,19	12,97	12,54	12,33	12,11	11,90	—	11,47	11,25	11,03	10,82
α''	15,31	14,89	13,39	13,17	12,95	12,52	12,31	12,09	11,88	—	11,45	11,24	11,02	10,80
$M_{V}\ N_{VII}$	15,28	14,86	13,36	13,15	12,93	12,51	12,29	12,08	11,86	11,65	11,44	11,22	11,01	10,79
$M_{V}\ N_{VI}$	15,26	14,84	13,34	13,13	12,92	12,49	12,28	12,06	—	—	—	—	—	—
$M_{III}\ N_{I}$	14,52	14,15	12,84	12,65	12,46	12,08	11,89	11,70	—	—	11,14	10,95	10,76	—
$M_{IV}\ N_{III}$	14,05	13,64	12,18	11,96	—	11,34	11,13	10,93	—	—	10,32	—	—	—
$M_{V}\ N_{III}$	13,59	13,20	11,83	11,64	11,44	11,06	10,86	10,67	10,48	—	10,10	9,90	9,71	9,53
$M_{IV}\ N_{II}$	13,45	13,08	11,78	11,59	11,40	11,02	10,83	10,64	10,46	—	10,08	9,89		

Zusammenstellung der λ-, $\frac{\nu}{R}$- und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte der Elemente Yb (70) bis Gd (64).

Tabelle 24. λ-Werte.

	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64
$M_{III}\,N_V$	7080	7537	7866	—	—	—
$M_{III}\,N_{IV}$	—	7582	—	—	—	—
β'	7872	8537	8911	9316	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}$	7890	8569	8950	9351	9776	10235
α''	8106	—	—	—	—	—
α_I	8124	8787	9145	9526	9932	—
α_{II}	8152	8809	9197	9554	9956	10407
α_{III}	—	8831	9222	9585	10014	10437
α_{IV}	—	—	—	9617	10048	10505
$M_{III}\,N_I$	8451	—	—	—	—	—
$M_V\,N_{III}$ / $M_{IV}\,N_{II}$	10462	11348	—	—	—	—

Tabelle 25. $\frac{\nu}{R}$-Werte.

	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64
$M_{III}\,N_V$	130,0	120,9	115,9	—	—	—
$M_{III}\,N_{IV}$	—	120,2	—	—	—	—
β'	115,8	106,7	102,3	97,8	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}$	115,5	106,3	101,8	97,4	93,2	89,0
α''	112,4	—	—	—	—	—
α_I	112,2	103,7	99,6	95,7	91,8	—
α_{II}	111,8	103,4	99,1	95,4	91,5	87,6
α_{III}	—	103,2	98,8	95,1	91,0	87,3
α_{IV}	—	—	—	94,8	90,7	86,7
$M_{III}\,N_I$	107,8	—	—	—	—	—
$M_V\,N_{III}$ / $M_{IV}\,N_{II}$	87,3	80,3	—	—	—	—

Tabelle 26. $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte.

	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64
$M_{III}\,N_V$	11,40	11,00	10,76	—	—	—
$M_{III}\,N_{IV}$	—	10,96	—	—	—	—
β'	10,76	10,33	10,11	9,89	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}$	10,75	10,31	10,09	9,87	9,65	9,44
α''	10,60	—	—	—	—	—
α_I	10,59	10,18	9,98	9,78	9,58	—
α_{II}	10,57	10,17	9,95	9,77	9,57	9,36
α_{III}	—	10,16	9,94	9,75	9,54	9,34
α_{IV}	—	—	—	9,73	9,52	9,31
$M_{III}\,N_I$	10,38	—	—	—	—	—
$M_V\,N_{III}$ / $M_{IV}\,N_{II}$	9,34	8,96	—	—	—	—

Im Gebiet der seltenen Erden* wurden langwellige Satelliten der $M_V N_{VII}$-Linie ausgemessen.

Wenn man in der Grundstoffreihe von Elementen mit höherer zu solchen mit niedrigerer Atomnummer geht, findet man, daß die 4_4-quantige Elektronengruppe vom Element Cp (71) an sukzessiv an Elektronen verarmt.

Die seltenen Erden kennzeichnen sich also durch eine innere, unvollständige Elektronengruppe. Diese 4_4-quantige Elektronengruppe entspricht den N_{VII}- und N_{VI}-Untergruppen. Die $M_V N_{VII}$-Linie (M_{α_1}) wird beim Elektronenaustausch zwischen den N_{VII}- und M_V-Gruppen hervorgebracht. Das zusammengesetzte Röntgendublett $M_{\alpha_1, \alpha_2, \beta}$ muß also für Elemente, die den seltenen Erden gehören, in ein Multiplett übergehen.

$M_V N_{VII}$ löst sich in mehrere Komponenten auf, deren Anzahl und Charakter sich von Element zu Element ändern.

Schon im vorigen Sommer hatte ich die Elemente bis Gd (64) untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 15 bis 20 und 24 bis 26 zusammengestellt.

Die Komponenten der $M_V N_{VII}$-Linie sind in den Tabellen mit α_I, α_{II}, α_{III}, α_{IV} bezeichnet.

In der Zeitschrift für Physik (1927) hat van der Tuuk** eine Untersuchung über das zusammengesetzte Röntgendublett $M_{\alpha_1, \alpha_2, \beta}$ publiziert und die gewonnenen Ergebnisse ausführlich diskutiert. Die Untersuchung umfaßt die Elemente W (74) bis Sm (62). Meine Resultate bestätigen die von van der Tuuk gefundenen.

Mit den aufgenommenen Spektrogrammen können die aus den Intensitätsregeln erhaltenen Intensitätsverhältnisse qualitativ geprüft werden. Die stärkste M-Linie ist $M_V N_{VII}$, und die nächst stärkste $M_{IV} N_{VI}$, während $M_V N_{VI}$ eine schwache Linie ist. Nach den Intensitätsregeln ist das Intensitätsverhältnis $M_V N_{VII} : M_{IV} N_{VI} : M_V N_{VI} = 20 : 14 : 1$. Von den drei Linien $M_V N_{III}$, $M_{IV} N_{II}$ und $M_{IV} N_{III}$ ist die erste die stärkste und die letzte die schwächste. Die Intensitätsregeln geben $M_V N_{III} : M_{IV} N_{II} : M_{IV} N_{III} = 9 : 5 : 1$. $M_{III} N_V$ gehört zu den stärksten

---

* Die Präparate der seltenen Erden sind dem Physikalischen Institut von Freiherrn Auer von Welsbach gütigst überlassen worden.

** J. H. van der Tuuk, ZS. f. Phys. **44**, 737, 1927.

Linien der M-Serie, während die dicht daneben auf der langwelligen Seite der $M_{III}\,N_V$-Linie liegende $M_{III}\,N_{IV}$ sehr schwach ist. Die $M_{II}\,N_{IV}$-Linie ist ziemlich kräftig. Für diese Linien $M_{III}\,N_V$, $M_{II}\,N_{IV}$ und $M_{III}\,N_{IV}$ geben die Intensitätsregeln das Verhältnis $9:5:1$.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, möchte ich hier für das hilfreiche Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1928.

Die Atomsynthese, die sich in Begleitung von Atomspaltung (Atomzertrümmerung) kundgibt, und die Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium*.

Von **William D. Harkins** in Chicago.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1928.)

Im Jahre 1923 veröffentlichten Harkins und Ryan eine Methode zum Studium des Zerfallsmechanismus von Stickstoff und von anderen Elementen mit leichten Atomen, die in Gasform erhältlich sind. Die Methode bestand in der Photographie einer außerordentlich großen Menge von Wilsonschen Nebelbahnen, wie sie in dem Gase durch die Verwendung äußerst schneller α-Partikeln erzeugt werden. Aus 11000 Photographien, die von ihnen, und 34000, die von uns aufgenommen worden sind, ergaben sich zwei Fälle, in denen sich eine α-Partikel mit dem Kerne eines Stickstoffatoms verbindet, womit die Ausstoßung eines Protons unmittelbar verknüpft ist. Die direkte Vereinigung einer α-Partikel mit dem Kerne eines Atoms ist im Einklang mit der Theorie vom Wasserstoff-Helium-Aufbau der Atome, die seit 1915 in einer Reihe von Publikationen veröffentlicht worden ist. Es ist diese Theorie, welche zur Entdeckung der folgenden Beziehung geführt hat: Die Stabilität sowohl als auch die Häufigkeit des Vorkommens von Atomen und ebenfalls die Zahl der Atomarten sind sämtlich im allgemeinen viel höher für die geradzahligen als für die ungeradzahligen Werte 1. der Ordnungszahl Z, 2. der Zahl N der im Kern enthaltenen negativen Elektronen, 3. der Zahl P der positiven Elektronen im Kern und 4. der Isotopenziffer $(n = N - Z)$. Es wird nun gezeigt, daß neue Arbeiten über die Stabilität der leichten Elemente, über den Packeffekt in leichten Elementen und über die Zusammensetzung der Isotopen sämtlich diese Regel bestätigen und auch beweisen, daß sie weit allgemeiner und wichtiger ist als mit den vor zehn Jahren zur Verfügung stehenden Daten dargelegt werden konnte.

Einleitung.

Harkins und Ryan** haben im Jahre 1923 ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, neue Einzelheiten bei der Spaltung leichter Atome aufzudecken. Das Verfahren hat gezeigt, daß das, was Ruther-

* Übersetzt von Dr. Hans Gottlieb Billroth. — Der National Academy of Sciences im April 1926 überreicht. — Der experimentelle Teil ist von H. A. Shadduck mitbearbeitet.

** W. D. Harkins und R. W. Ryan, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2095, 1923.

ford für den Zerfall des Atoms hielt, in Wirklichkeit eine Kombination einer Synthese mit einem Zerfall ist, was man eine „Spaltung begleitende Synthese“ (disintegrative synthesis) nennen kann. Bei einem solchen Vorgang ist es ein doppelt geladenes Heliumatom (α-Partikel) von großer Geschwindigkeit, das zusammenstößt und sich mit dem Kerne eines Stickstoffatoms von der Masse 14 und der positiven Ladung 7 vereinigt. Man kann annehmen, daß sich nun der Kern eines Fluoratoms mit der Masse 18 und der positiven Ladung 9 bildet, welcher sofort explodiert und ein Proton (p oder H^+) von großer Reichweite ausstößt. Es mag sogar vorkommen, daß die Wasserstoffpartikel (H^+) während des Eintritts der α-Partikel in den Kern ausgestoßen wird, so daß die Lebenszeit des Fluorkernes fast Null ist. Man kann den Vorgang als eine Metathese oder doppelte Umsetzung von Atomkernen betrachten.

$$N_7^{14} + He_{++}^4 \longrightarrow O_8^{17} + H_+'.$$

Rutherford war der erste, der die Entdeckung machte, daß man die Spaltung leichter Atome bewirken kann, und er gab eine Methode an, nach der der Szintillationsapparat von Crookes so modifiziert wurde, daß er anzeigte, sobald Wasserstoffpartikeln von großer Reichweite aus mit α-Partikeln bombardierten Atomkernen herausgeschossen wurden.

Die Überlegung von Harkins und Ryan war dann die, daß eine ähnliche Modifikation des Nebelbahnapparats von Wilson es ermöglicht, einen größeren Teil des Zerfallsmechanismus in Erscheinung treten zu lassen.

Daß die Photographie der Wilsonschen Nebelbahnen nicht schon früher zu diesem Zweck verwendet worden ist, ist zweifellos dem Umstande zuzuschreiben, daß dabei der Fall der Spaltung von Atomen durch Bombardierung so sehr selten eintritt, daß die Methode anderen Bearbeitern ungeeignet schien. Es wird weiter unten gezeigt werden, daß für den Erfolg der Methode die Wahl der α-Strahlenquelle ausschlaggebend war, indem das ursprünglich angewendete Polonium durch ThC oder RaC ersetzt wurde, welches schnelle Strahlen aussendet.

Unter Verwendung der außergewöhnlich schnellen Strahlen von ThC und ThC′ haben Harkins und Ryan 11000 Photographien in Stickstoff und 20000 in Argon aufgenommen. Daß bei dieser Arbeit keine Wasserstoffabspaltungen vom gewöhnlichen Typ erhalten worden sind, ist zum Teil dadurch verursacht, daß ein beträchtlicher Teil der Arbeit in Argon ausgeführt wurde, welches seltener als Stickstoff zerfällt, zum Teil ist jedoch ein statistischer Sonderfall die Ursache.

I. Experimenteller Teil.

Von **William D. Harkins** und **H. A. Shadduck.**

1. Die die Spaltung begleitende Synthese von Atomen.

Daß die Spaltung von Stickstoffatomen von einer Atomsynthese begleitet ist, ist sowohl aus Blacketts* Photographien wie auch aus unseren eigenen Photographien ersichtlich; der Erfolg der Arbeit ist in beiden Fällen auf die ohne wesentliche oder besondere Änderung angewandte Methode von Harkins und Ryan zurückzuführen.

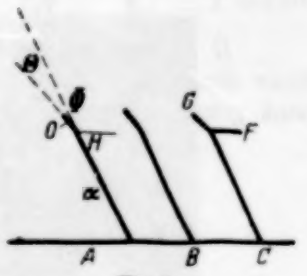


Fig. 1.

Die hier beschriebene Arbeit ist eine Fortsetzung der von Harkins und Ryan begonnenen Untersuchung, bei welcher derselbe (aber modifizierte) Apparat verwendet wurde. Er bestand in einem veränderten Shimizu-Wilson-Nebelbahnapparat (Fig. 2a). Die Anzahl der von uns aufgenommenen Bilder beträgt 34000 mit durchschnittlich etwas mehr als 12 α-Bahnen auf jedem Bilde, so daß 270000 Bahnen von 8,6 cm und 145000 Bahnen von 4,9 cm Reichweite erhalten wurden.

Fig. 1 zeigt, wie die Bahnen in der Ebene angeordnet sind in einem Falle, in dem eine α-Partikel großer Geschwindigkeit sich mit dem Kerne eines Stickstoffatoms verbindet. Es bildet sich, wie gesagt, der Kern eines Fluoratoms, der fast augenblicklich zerfällt, eine schnelle Wasserstoffpartikel oder Proton abgibt, und in den Kern eines schwereren Atoms, vermutlich Sauerstoff von der Masse 17 übergeht. Alle drei Bahnen liegen in einer Ebene. Der durch die Richtung der Bahn der α-Partikel und der Bahn der Wasserstoffpartikel eingeschlossene Winkel Φ beträgt 118°. Die Figur verdeutlicht, daß die Bahn des Protons nur ungefähr $^1/_{16}$ bis $^1/_{10}$ so intensiv erscheint wie die Bahnen der α-Partikel oder des Sauerstoffatoms. Fig. 1a gibt die Bahnen und Winkel an und stellt die Kombination von Synthese und Spaltung dar; Fig. 1b zeigt an, wie das Bild aussieht, wenn die Bahn der Wasserstoffpartikel so schwach wird, daß man sie nicht mehr sehen kann. Fig. 1c illustriert, wie sehr anders das Bahnbild wird, sobald eine α-Partikel im Zusammenstoß bloß abprallt, was ein äußerst seltener Fall ist. Hier fehlt die dünne Bahnlinie und die Winkel sind merklich andere. Fig. 2 ist die Kopie der Photographie einer die Spaltung begleitenden Synthese oder Atommetathesis, wie sie Fig. 1b repräsentiert. Tabelle 1 gibt die Charakteristika dieser Gabelung wieder.

* Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.

Tabelle 1. Charakteristika von Gabeln, welche die die Spaltung begleitende Synthese von Atomen repräsentieren.

	φ	ϑ	R_a	$U_a \cdot 10^{-9}$
Gabel 1	118° 32′	150° 21′	6,3	1,86
„ 2	24 30	63	4,1	1,57

	$U_p \cdot 10^{-9}$	R_p	$U_n \cdot 10^{-9}$	R_n	$\varepsilon_2/\varepsilon_1$
Gabel 1 . .	2,7	19,6	0,534	0,43	0,89

R = Restreichweite der α-Partikel; es ist das der Weg, den die α-Partikel über den Gabelpunkt hinaus zurückgelegt hätte, wenn es nicht zum Zusammenstoß gekommen wäre.

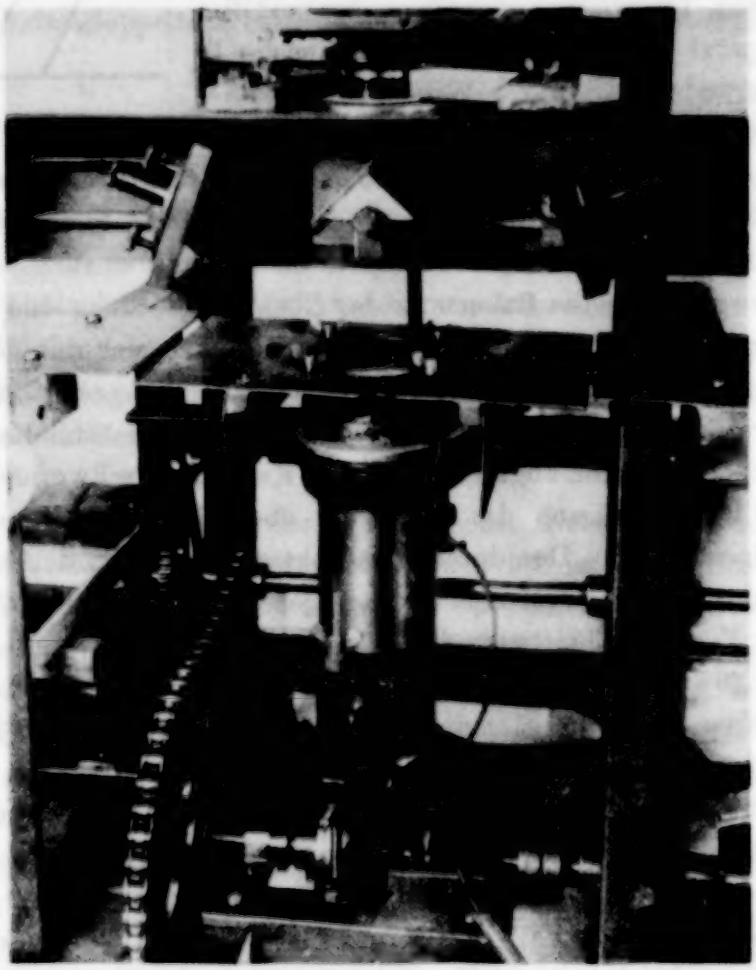


Fig. 2a. Nebelbahnapparat.

U_α = Geschwindigkeit der α-Partikel in Zentimetersekunden, unmittelbar vor dem Zusammenstoß.

U_p = Geschwindigkeit des Protons unmittelbar nach seinem Austritt aus dem schweren Kern.

R_p = Reichweite des Protons oder der Wasserstoffpartikel.

U_n = Geschwindigkeit des Sauerstoffkernes unmittelbar nach dem Austritt des Protons.

R_n = Reichweite des Kernes des Sauerstoffatoms.

E_2/ε_1 = Kinetische Energie der Wasserstoffpartikel plus der des Sauerstoffatoms, dividiert durch die kinetische Energie der α-Partikel unmittelbar vor dem Zusammenprall.

$1 - \varepsilon_2/\varepsilon_1$ repräsentiert den Verlust an kinetischer Energie, verursacht dadurch, daß der Zusammenprall ein unelastischer ist; die verlorene Energie ist vermutlich im Kerne des Sauerstoffatoms der Masse 17 aufgespeichert.

Fig. 2b. Atomaufbau und Atomzertrümmerung.

Gabel 1 stellt einen Fall dar, in welchem es sicher zu sein scheint, daß die α-Partikel sich mit dem Kerne eines schweren Atoms vereinigt und daß ein Proton ausgesandt wird. Das Aussehen der dünnen Bahnlinie ist, so genau man das eben bestimmen kann, das einer Wasserstoffbahnlinie. Sie ist eine gerade Linie und hat, wie bereits festgestellt, nur ungefähr $^1/_{10}$ der Intensität der Bahnen der α-Partikel und des Sauerstoffatoms. Ferner ist das Verhältnis der Winkelwerte von Θ und Φ unvereinbar mit der Annahme eines Abpralles der α-Partikel längs der dünnen Bahnlinie. Obwohl sehr viele solcher Bilder von abprallenden α-Partikeln im hiesigen Laboratorium aufgenommen wurden, so weist doch kein einziges von ihnen eine derartige dünne Bahnlinie auf. Handelte es sich bloß um einen elastischen Zusammenstoß, so wäre das Verhältnis der Atommassen gegeben durch

$$\frac{m}{M} = \frac{14}{4} = \frac{\sin \Phi}{\sin (2\Theta + \Phi)}.$$

Wendet man die Gleichung auf Gabel 1 an, so ergibt sich $3{,}5 = 1{,}7$ und es war unmöglich, durch Wiederholung der Messungen Resultate zu erzielen, die die Gleichung erfüllen; so scheint denn der Zusammenstoß ein unelastischer zu sein. Die Gleichung für die Ebene, in welcher Gabel 1 liegt, ist:

$$x + 0{,}4592\,y - 2{,}156\,z - 55{,}35 = 0.$$

Den einzigen Beweis dafür, daß auch der unelastische Zusammenstoß, den Gabel 2 repräsentiert, eine die Spaltung begleitende Synthese ist, bildet das Aussehen der Gabel. Die dünne Bahnlinie hat genau das Aussehen einer Wasserstoffbahnlinie. Doch können Messungen an der Gabel nicht

Fig. 3. Atomzerfall. Thoron → Thorium A.

genau ausfallen, woran die Bahnkrümmung nahe dem Gabelpunkt die Schuld trägt.

Fig. 3 stellt den natürlichen Zerfall von Thoron dar, der Thorium A liefert, und den darauffolgenden von Thorium A, welcher Thorium B liefert (Blei). Wie in allen anderen Fällen sind die beiden Ansichten im rechten Winkel zueinander aufgenommen worden.

2. Die Siebplattenmethode zur Messung der Bahnen von α- und β-Strahlen.

Die Messungen, über die in dieser Veröffentlichung berichtet wird, wurden nach einer neuen Methode ausgeführt, die man Siebplattenmethode nennen kann. Sie besteht darin, daß in der Ionisierungskammer, die von einem Zylinder aus optischem Glase gebildet wird, ein System von

Raumkoordinaten festgelegt wird. Eine kreisrunde Platte aus Messing wurde dem Zylinder dermaßen angepaßt, daß beim Einfügen der Platte ein Zwischenraum von ungefähr 0,5 mm frei blieb. Auf die Platte wurden durch die Liniiermaschine die Gitterlinien eingeritzt, welche Quadrate von 1 mm^2 Fläche abgrenzten und deren Dicke 0,1 mm betrug. Diese Linien wurden dann mit Weißlot ausgefüllt und die Messingoberfläche wurde mit Hilfe von ammoniakalischem Ammoniumcarbonat geschwärzt. So ergaben sich sehr gleichmäßig verlaufende Linien, die sich silberweiß von dem schwarzen Grund abhoben, auf einer durchaus ebenen Oberfläche. Das Planmachen der Oberfläche ging nämlich dem

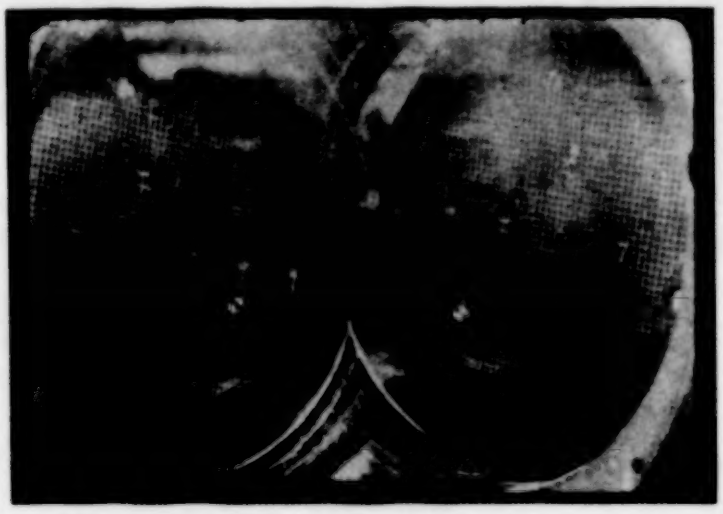


Fig. 4a. Siebplatte.

Prozeß des Schwärzens voraus. Man bringt nun die Siebplatte auf einem Stempel aus Messing an, der die Ionisierungskammer als deren Bodenseite abschließt und in einen messingenen Zylinder hineinragt, der sich unterhalb des gläsernen Zylinders der Kammer befindet. Die Siebplatte wird unter Verwendung eines dreibeinigen Gestelles mit Schrauben in genau bestimmter Lage gehalten. Das untere Ende jedes der Beine paßt in ein feines Schraubenloch am Stempelkopf. Mit Hilfe fest angebrachter Spiegel, wie sie auch dazu dienen, zwei Photographien von jedem Bündel α-Partikelbahnen im rechten Winkel zueinander aufzunehmen, nimmt man zwei Photographien von der Siebplatte auf (Fig. 4a). Jetzt wird der Stempel um den Abstand von 0,02 cm gehoben und ein zweites Bilderpaar aufgenommen. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis die Decke der Kammer erreicht wird.

Um die Lage im Raume zu finden, die irgend einem Punkte der Photographien entspricht, ist es nur nötig, den Punkt in den beiden

Photographien des Bombardementfilms aufzufinden. Dann wird der Film, der den Punkt abgebildet enthält, in einen besonderen Apparat (Fig. 4 b) gespannt, in welchen er mit bemerkenswerter Exaktheit hineinpaßt. Dieser Apparat ist mit zwei beweglichen, sehr fein zugespitzten Zeigern versehen. Auf jede Projektion des Punktes auf dem Film wird nun je ein spitzer Zeiger eingestellt und in ebendieser Stellung so fixiert, daß ihm nur mehr die Möglichkeit der Bewegung in vertikaler Richtung gelassen ist. Darauf wird der Bombardementfilm herausgenommen und der

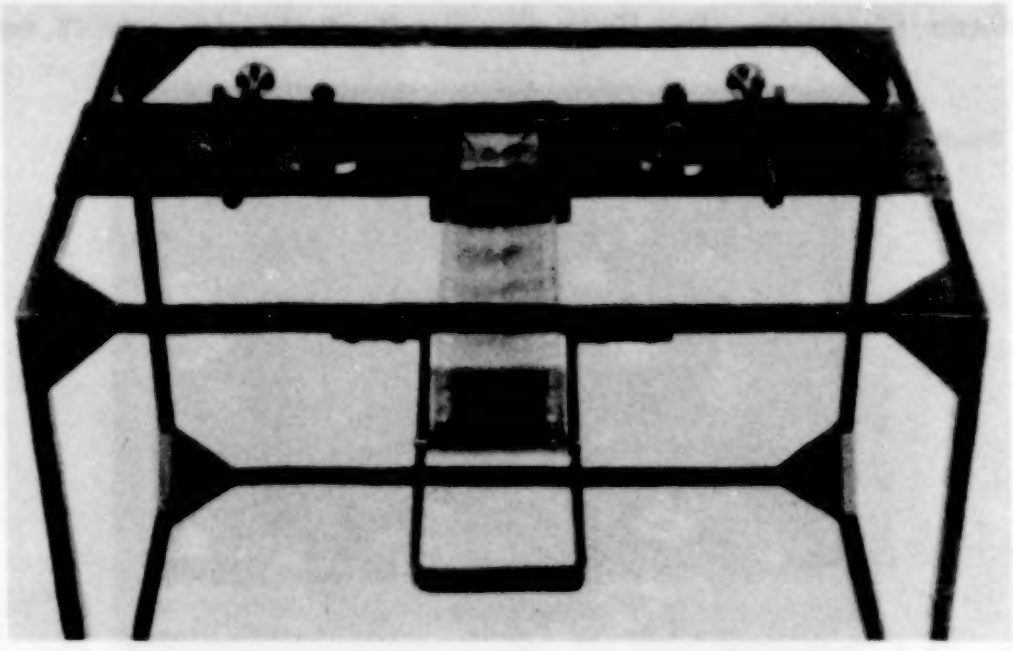


Fig. 4 b.

Film mit den Siebplattenbildern eingefügt. Der Film wird vorbeibewegt, bis die Ablesung der Stellung an jedem der Zeiger dieselbe in jeder der beiden Projektionen ist. Die Ablesung liefert die Werte der Koordinaten X und Y und die Zahl am Film liefert die Z-Koordinate. Diese Methode gibt die Lage eines Punktes im Raume auf 0,1 mm genau an. Ihre Anwendung schließt Fehler aus, die durch die Linse hervorgerufen werden. Die verwendete Linse war immerhin die beste Sorte Taylor-Cooke-Hobsonscher Linsen. Auch Fehler, die durch das Glas am oberen Ende des Zylinders und durch das Spiegelglas verursacht werden, werden ausgeschlossen. Trotzdem sind alle diese Gläser im Ryerson Physical Laboratory optisch plan geschliffen worden. Falls die Bahnlinien zu kurz oder zu stark gekrümmt sind, so wendet man andere Methoden an. Die Siebplattenmethode hat den großen Vorteil, daß sie

nicht nur alle Linsenfehler, sondern auch alle Verschiedenheiten in der Vergrößerung wettmacht, die darauf zurückzuführen sind, daß man zwei Aufnahmen im rechten Winkel ausführt.

3. Elastische und unelastische Zusammenstöße von Atomkernen.

In vorliegender Arbeit sind zwei unelastische Zusammenstöße aufgefunden worden. Um die Zahl der elastischen Zusammenstöße zu kennzeichnen, ist es nötig, eine willkürliche Unterscheidung zwischen einem Zusammenstoß einerseits und einer großen Annäherung der α-Partikel an den Kern des anderen Atoms andererseits zu machen. Jede Gabel, die einen Ablenkungswinkel aufweist, der gleich oder größer ist als 90^0, wird als Gabel eines Zusammenstoßes angesehen werden, vorausgesetzt, daß der Zusammenprall elastisch ist. Ist der Zusammenprall unelastisch, so wird das Fehlen von Elastizität als Beweis dafür gelten, daß ein Zusammenstoß stattgefunden hat. Alle anderen Gabeln werden als „große Annäherungen" klassifiziert werden. Harkins und Ryan erhielten ungefähr zehn Zusammenstöße. In der hier veröffentlichten Arbeit sind elf elastische Zusammenstöße aufgefunden worden. Da der Durchmesser der Ionisierungskammer 6,3 cm beträgt, ist nur ungefähr 0,5 der Ausdehnung der Bahnen von der Reichweite 8,6 cm (bei 15^0 und 760 mm Druck) auf den Photographien wiedergegeben, doch ist fast die vollständige Länge der Bahnen von der Reichweite 4,8 cm abgebildet. Die Anzahl der elastischen, aber wahrscheinlich nicht die der unelastischen Zusammenstöße würde erhöht, wenn die Gesamtreichweite aller Bahnen zu sehen wäre.

4. Minimalgeschwindigkeit der α-Partikel in einer die Spaltung begleitenden Synthese.

Die Minimalgeschwindigkeit der α-Partikeln, die bisher sich als diejenige erwiesen hat, die gerade noch Anlaß zu einer Spaltung begleitenden Atomsynthese gibt, entspricht einem Rest an Reichweite von 6,2 cm. Das entspricht einer Energie, die von $7 \cdot 10^6$ Elektronvolt geliefert ist oder einer Geschwindigkeit, die der α-Partikel von $3{,}5 \cdot 10^6$ Volt erteilt wird. Gabel 2 freilich scheint eine Synthese darzustellen, in welcher der Effekt durch eine viel geringere Geschwindigkeit ($1{,}6 \cdot 10^9$ cm/sec), entsprechend $5{,}4 \cdot 10^6$ Elektronvolt, zustande kam*. Diese Geschwindig-

* Da unsere Arbeit über Atomspaltung nur mit Stickstoff ausgeführt wurde, so hat sie keine Beziehung zu den interessanten Experimenten von Kirsch und Petterson.

keit ist nur ein wenig höher als die Anfangsgeschwindigkeit der α-Partikeln von Polonium ($1{,}587 \cdot 10^9$ cm/sec oder $5{,}224 \cdot 10^6$ Elektronvolt). So ist es wahrscheinlich, daß man selbst mit Polonium als α-Strahlenquelle eine die Spaltung begleitende Synthese erhalten kann. Es ist aber Polonium ganz und gar ungeeignet, falls man die photographische Methode so anwendet, wie es Harkins und Ryan getan haben und wie es die Autoren tun, das heißt, falls man alle an der Gabelung beteiligten Strahlen auf die Photographie bringt. Holubeks Methode* ist durchaus von anderer Ordnung, da sie keinerlei Anhalt dafür gibt, daß eine Synthese stattgefunden hat; sie ist eher mit der gewöhnlichen Szintillationsmethode vergleichbar.

Mit der hier gegebenen photographischen Methode das Auftreten von Spaltungen nachzuweisen, welche kurze Wasserstoffstrahlen liefern, ist bis zurzeit nicht gelungen.

Das Verfahren, das beim Suchen nach Protonbahnen befolgt wurde, besteht darin, den Film mit großer Sorgfalt durchzumustern und jeden Teil auszuschneiden, der die geringfügigste Linie aufweist, in welchem Strahlenbereich sie sich auch befinde, ausgenommen diejenigen Partien, wo die α-Partikeln eine äußerst kleine Geschwindigkeit haben. Weist eine Gabel zwei kräftige Äste auf (G, F, Fig. 1 d), dann liegt die Vermutung fern, daß man eine Wasserstoffbahn vor sich hat. Das gleiche gilt für den Fall, daß man keinen Ast F findet, daß vielmehr nur eine gewöhnliche Gabel vorliegt, unter der Voraussetzung, daß die deutlich ausgeprägte Bahnlinie G (Fig. 1 d) zu lang ist, um die eines Sauerstoffs sein zu können, im allgemeinen länger als 0,5 cm. Gabeln, an denen kein Ast F sichtbar ist, in denen aber die auf den Knick folgende Bahn kurz ist (Fig. 1 c), werden mit der äußersten Sorgfalt untersucht.

II. Periodisches System der Atomarten.

Von William D. Harkins.

1. Die Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium.

Die direkte Addition einer α-Partikel zum Kerne eines Stickstoffatoms erhöht die Evidenz der in den Jahren 1915 und 1917 publizierten Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium. In Wirklichkeit ist der in der vorliegenden Arbeit verwendete Arbeitsplan 1921 mit der Absicht entworfen worden, Beweismaterial für diese Theorie zu schaffen. Nach ihr sind die Kerne leichter Atome derart aufgebaut, daß

* R. Holubek, ZS. f. Physik **42**, 704, 1927.

die Kerne von größter Häufigkeit des Vorkommens und gerader Ordnungszahl als Vereinigungen von α-Partikeln erscheinen, während diejenigen von ungerader Ordnungszahl sich als ebensolche Vereinigungen darstellen, die aber um eine Anzahl oder Gruppe von Elektronen und Protonen mit geringerem Grade des Zusammenhaltes vermehrt sind. Der Effekt, der durch das Zusammenfügen mehrerer α-Partikeln zu Aggregaten bewirkt wird, ist weiter unten im Zusammenhang mit der Regel der ganzen Zahlen besprochen.

Es ist kein wesentliches Erfordernis dieser Theorie*, daß die reinen Heliummultipla unter den Kernen leichter Atome nun tatsächlich in jedem Falle aus zusammengefügten α-Partikeln aufgebaut sind. Vielmehr sind die Ansprüche der Theorie erfüllt, wenn sich herausstellt, daß jene Multipla eine relativ hohe Beständigkeit und Häufigkeit des Vorkommens aufweisen, mögen sie auch Aggregate von Neutronen (pe) oder $(pe)_x$, Halb-α-Partikeln (p_2e) oder anderen Gruppen, selbst von einzelnen Protonen und Elektronen sein. Wie dem immer sei, der Nachweis der direkten Addition eines Heliumkernes an den Kern eines leichten Atoms liefert eine der besten bisherigen Stützen der Theorie.

Weiter unten sind andere Stützen der Theorie erwähnt, die durchaus ebenso wichtig, freilich nicht so direkt sind. Die entdeckte Gesetzmäßigkeit, welche die allergrößte Allgemeinheit hat, ist, daß die Stabilität und Häufigkeit des Vorkommens von Atomen in weitem Maße durch die Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Anzahl der Kernelektronen, der positiven Ladungszahl des Kernes (Ordnungszahl), der Anzahl der Protonen (Atomgewicht) und der Isotopenziffer bestimmt ist**. Im Falle aller vier dieser Größen sind hohe Stabilität und gerade Zahlen miteinander vereint.

Der Zweck der folgenden Diskussion ist, zu zeigen, daß neue Arbeiten über die Spaltung von Atomkernen, über den Isotopenaufbau der Elemente und über den Packeffekt diese Beziehung noch fester begründen als das mit den Daten geschehen ist, die zur Zeit der Publikation für diese Beziehung zur Hand waren. Trotzdem sollten die früheren Veröffentlichungen zu Rate gezogen werden, um die Diskussion der damals verfügbaren Daten zu vervollständigen.

---

* W. D. Harkins und E. D. Wilson, Proc. Nat. Acad. Amer. **1**, 276, Febr. 1915; Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1367, 1383, 1915; ZS. f. anorg. Chem. **95**, 1, 20, 1916.

** Wenn $(p_2e)_z \cdot (pe)_n$ die empirische Formel für irgend einen zusammengesetzten Atomkern ist (Z ist die Ordnungszahl), so ist n die Isotopenziffer.

1 a. Wenn wir nicht nur die häufigsten Elemente berücksichtigen, sondern die Verbreitung aller Elemente des periodischen Systems ins Auge fassen, so ergibt sich eine sehr ausgeprägte Gesetzmäßigkeit: Die Elemente mit gerader Ordnungszahl sind anscheinend im ganzen System häufiger als die benachbarten Elemente mit ungerader Ordnungszahl. Wenn nun diese Feststellung als Harkinssche Regel bekannt geworden ist, so enthält sie doch in Wirklichkeit nur einen Teil der Beziehungen, die in diesem Zusammenhang vom Autor aufgedeckt worden sind. (Siehe auch unten die Abschnitte 2 bis 7.) Für Steinmeteoriten veranschaulicht diese Beziehung das folgende Diagramm (Fig. 5), welches die Elemente bis zur Ordnungszahl 29 umfaßt; man sieht, wie sich infolge des Zurückbleibens der Elemente von ungerader Ordnungszahl eine scharf ausgeprägte Periodizität von 2 ausbildet. Die fünf häufigsten Elemente, Sauerstoff, Silicium, Magnesium, Eisen und Schwefel gehören sämtlich zu denen mit gerader Ordnungszahl.

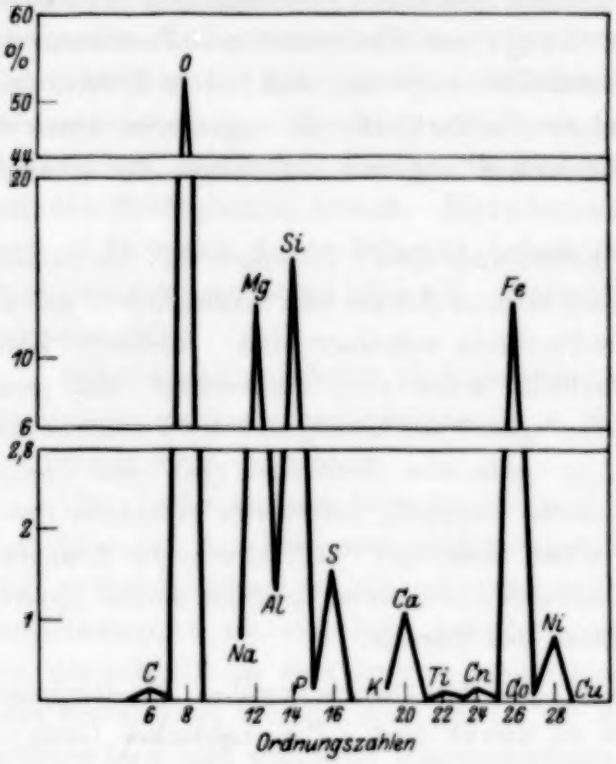


Fig. 5.

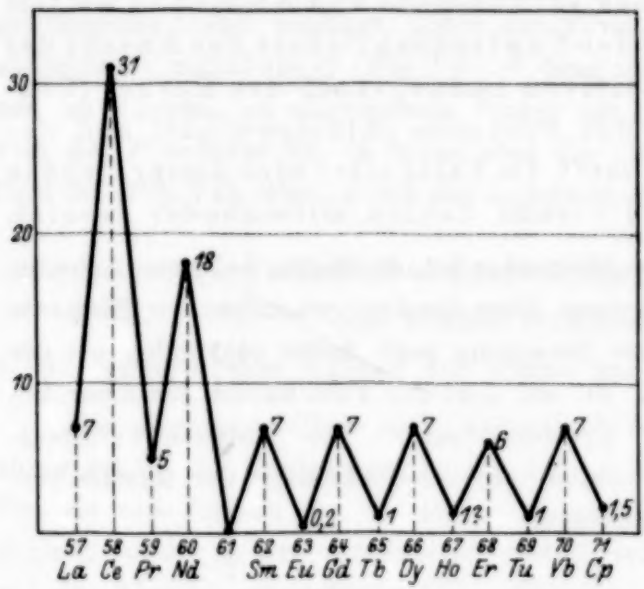


Fig. 6.

Auch unter den Elementen mit höherer Ordnungszahl als 29 scheint diese Regel zu gelten; so wurde sie bei den seltenen Erden durch W. D. Harkins, ja noch vollständiger von V. M. Goldschmidt durchaus bestätigt gefunden (Fig. 6). Und gerade in dieser Gruppe ist es besonders überzeugend, daß nicht etwa die chemische Entmischung der Weltmaterie zufällig unter den uns zugänglichen Elementen zu einer größeren Häufigkeit der Geradzahligen geführt haben kann, da die seltenen Erden infolge ihrer außerordentlichen chemischen Ähnlichkeit bei der Entmischung des Erdballs an denselben Stellen angereichert worden sein müssen. Auch daß die zwei noch fehlenden Elemente ungerade Ordnungszahlen haben, paßt gut zu dieser Regel*.

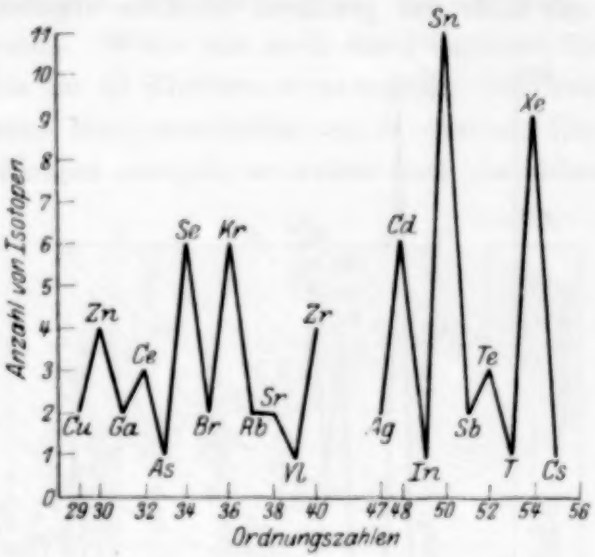


Fig. 7.

1 b. Die Anzahl der Atomarten (Isotopen) ist im allgemeinen viel höher für Elemente mit gerader als für Elemente mit ungerader Ordnungszahl (Fig. 7). Augenscheinlich ist diese Beziehung ein Teil der allgemeinen unter (1 a) gegebenen, da die Theorie, die den Elementen von gerader Ordnungszahl eine größere Anzahl von Atomen überhaupt beimißt, denselben Elementen hiermit auch eine größere Anzahl von Atomarten zuschreibt. Die erste Bestätigung dieser Beziehung wurde unter den

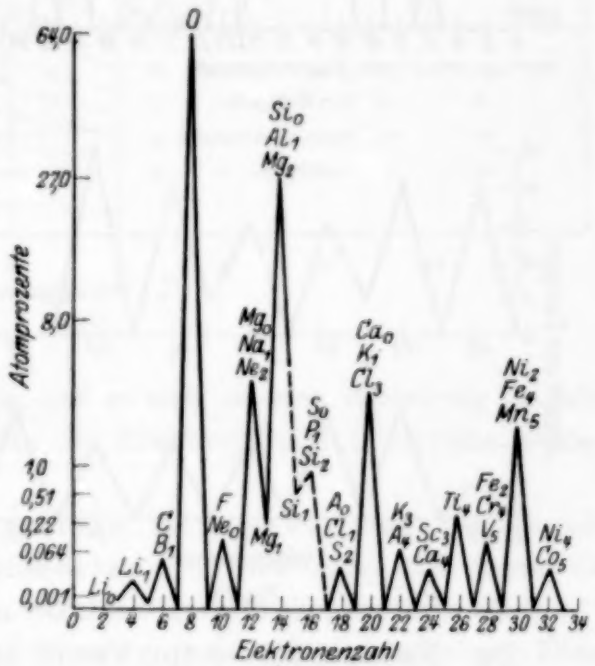


Fig. 8.

* Abschnitt 1 a ist größtenteils einem Referat über des Autors Regel entnommen, das von F. Paneth geschrieben worden ist. Handb. d. Phys. XXII, S. 544.

radioaktiven Elementen aufgefunden, bei denen das Mittel der Isotopen pro Element gerader Ordnungszahl 4,3 beträgt, pro Element ungerader Ordnungszahl aber nur 1,5. Weiter haben dann die Untersuchungen mit Hilfe der positiven Strahlen ergeben, daß unter den gewöhnlichen Elementen das Mittel der Isotopen pro Element gerader Ordnungszahl 3,3 beträgt, aber nur 1,4 pro Element ungerader Ordnungszahl.

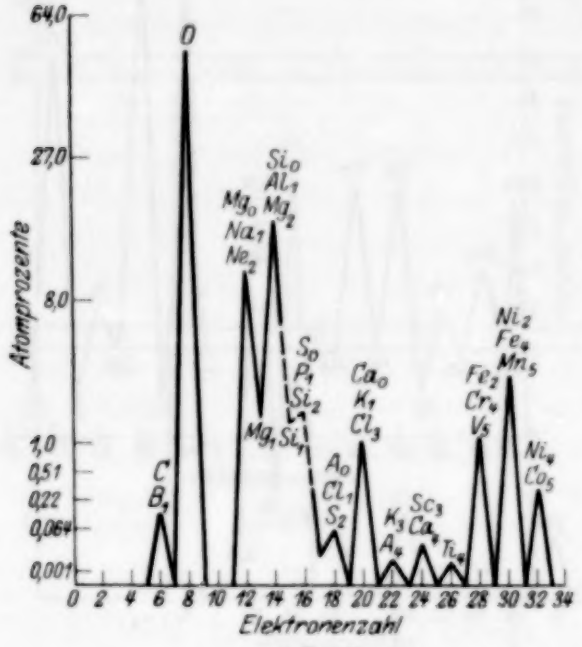


Fig. 9.

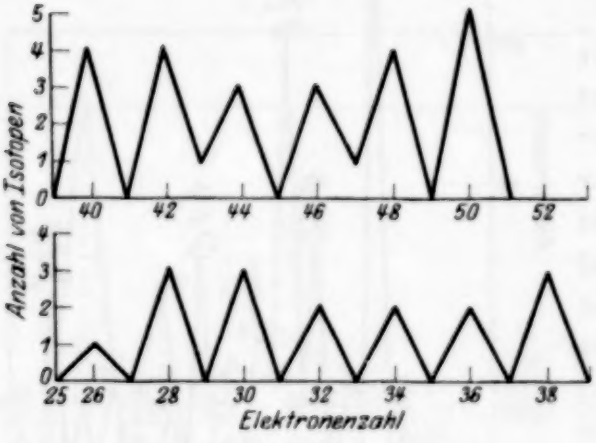


Fig. 10.

Die Theorie, daß die Atome gerader Ordnungszahl allgemein die stabileren seien, erhält eine Stütze durch das Beobachtungsergebnis von Rutherford und Chadwick, daß die Reichweite von Wasserstoffpartikeln, welche beim Bombardieren leichter Atome emittiert werden, allgemein viel größer ist, falls das bombardierte Atom eine ungerade Ordnungszahl, als wenn es eine gerade Ordnungszahl hat.

Ein noch wichtigerer, obgleich wenig beobachteter Teil der allgemeinen Beziehung ist unter (2) wiedergegeben.

2a. Nahezu alle Atomkerne in bekanntem Material enthalten eine gerade Zahl (N) von negativen Elektronen. Auf diese Art enthalten 97,5 % der Atomkerne in der Erdkruste, und 97 % der der Meteoriten eine gerade Zahl von negativen Elektronen. Im Zusammenhang damit erinnere man sich, daß die Zahl der negativen Elektronen in der α-Partikel 2 ist und auch, daß die α-Partikel der Träger

zweier positiver Ladungen ist. Die Fig. 8 und 9 machen deutlich, daß allgemein in den Meteoriten sowohl als auch in der Oberfläche der Erde die Häufigkeit des Vorkommens der Atome sehr viel größer ist für jede gerade Zahl von Elektronen (gerade Elektronenzahl) als für die nächst höhere oder niedere Elektronenzahl. Wenn nun auch das Diagramm für die Oberfläche der Erde nur bis zu 32 Elektronen ausgeführt ist, weil uns die Kenntnis von den genauen Mengenverhältnissen in den als Elementen bekannten Isotopenmischungen mangelt, so weisen doch die bisher

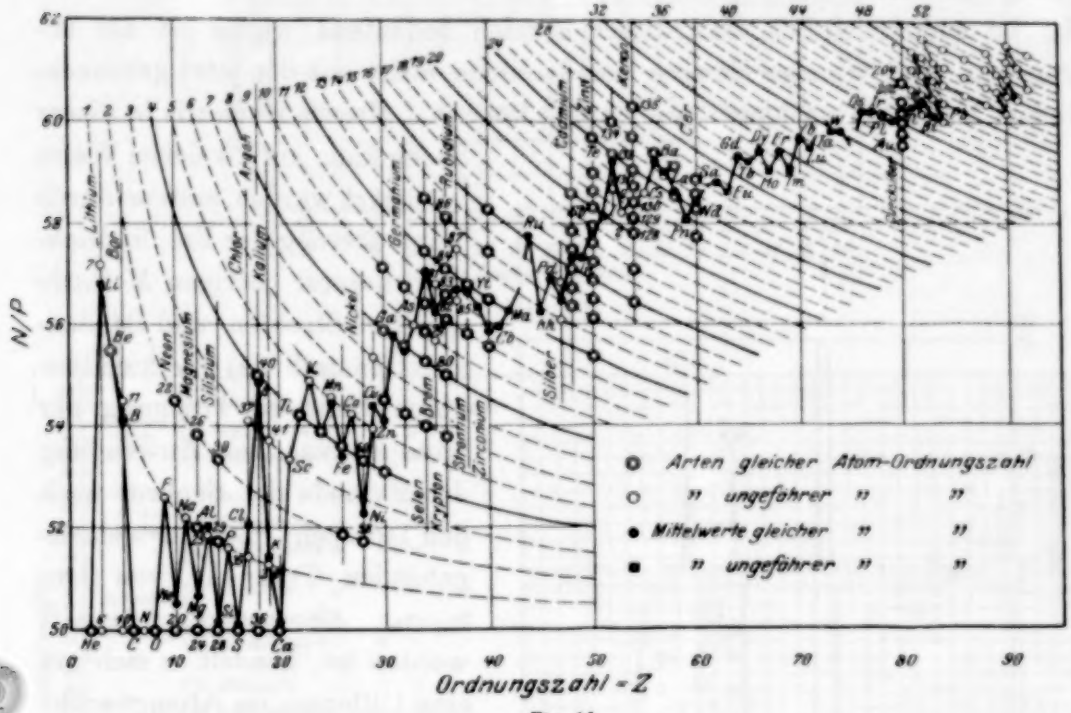


Fig. 11.

bekannten Tatsachen darauf hin, daß es sich um eine Beziehung handelt, die auch für die höheren Werte der Elektronenzahl allgemeine Gültigkeit hat.

2b. Die Zahl der negativen Kernelektronen ist geradzahlig für beinahe alle Atomarten. So sind unter 130 Arten, die mit der Methode der positiven Strahlen aufgefunden worden sind, 111 mit geradzahligem N gegenüber 19 mit ungeradzahligem enthalten. Diese Beziehung erweist sich in graphischer Darstellung als äußerst deutlich (Fig. 10).

3. Wasserstoff ausgenommen, ist keine Atomart weder aus irdischem noch aus meteorischem Material bekannt, für welche das Zahlenverhältnis von negativen Kernelektronen (N)

zu positiven Kernelektronen kleiner ist als $\frac{1}{2}$ oder 0,5 (das Verhältnis von N/P für die α-Partikel).

Dieses Zahlenverhältnis macht die allgemeine Relation zwischen Z, der Positivität des Kernes nach außen, und N/P seiner relativen Negativität zu einer bedeutsamen. Die Positivität des Kernes nach außen hin kann nicht sehr groß werden (nicht größer als 20 für die bisher entdeckten Arten), ohne daß die relative Negativität entsprechend anwächst. Fig. 11 zeigt unsere jetzige Kenntnis des Bereiches, innerhalb dessen Atomkerne stabil sind*. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Bereich bedeutend weiter ist als angegeben, weil winzige Mengen von Isotopen nicht mit den jetzt gebräuchlichen Methoden nachgewiesen werden können. Unsere Kenntnis in dieser Sache kann auf zweierlei Weise vermehrt werden, erstens durch Vergrößerung der Empfindlichkeit unserer jetzigen Methode (positive Strahlen- und Bandenspektrenmethode) und zweitens durch teilweise Trennung der Isotopen vor der Anwendung der Methode des Suchens nach den Isotopen. Bei der weitestgehenden Trennung von Isotopen, die zurzeit erzielt worden ist, handelt es sich um eine Differenz im Atomgewicht von 0,1 der Einheit für Chlor und 0,2 der Einheit für Quecksilber, oder um relative Änderungen der Dichte von $^1/_{350}$, bzw. von $^1/_{1000}$. Indessen zeigt die Arbeit, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden ist, daß es keine Schwierigkeiten bietet, die Trennung im Falle des Quecksilbers bis zur Differenz einer vollen Einheit fortzusetzen, was freilich sehr kostspielig wäre. Es ist wahrscheinlich, daß man die Methode positiver Strahlen

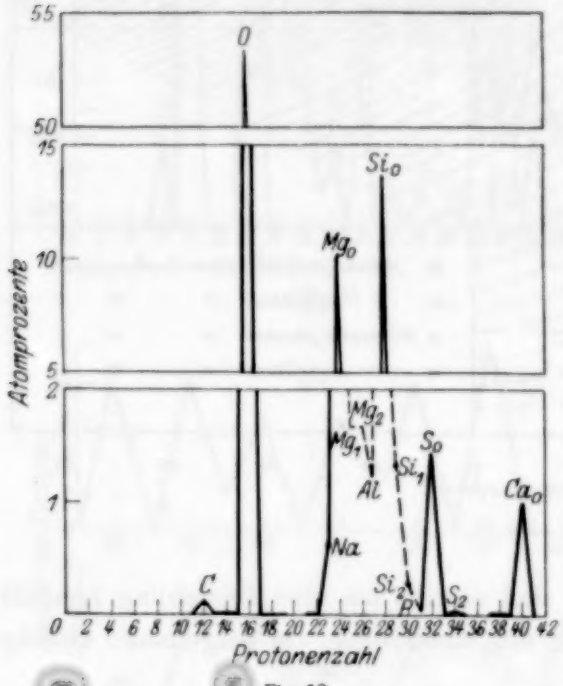


Fig. 12.

* W. D. Harkins und E. D. Wilson, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1380, 1395, 1915; R. G. Durrant, ebenda **39**, 621, 1917; W. D. Harkins, ebenda **39**, 859, 1917; W. Kossel, Phys. ZS. **20**, 2659, 1919; W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1970, 1920.

sowie für die Auffindung der Spezies auch für derartige Trennung derselben wird anwenden können.

4. Ungefähr 90% aller Atome der Meteoriten und 85% derer der Erdkruste haben ein Atomgewicht, das durch vier teilbar ist, d. h. durch das Atomgewicht des Heliums (Fig. 12).

5. Die Reihen radioaktiven Zerfalls können tabellarisch dargestellt werden durch die Aufeinanderfolge von α-Strahlen-

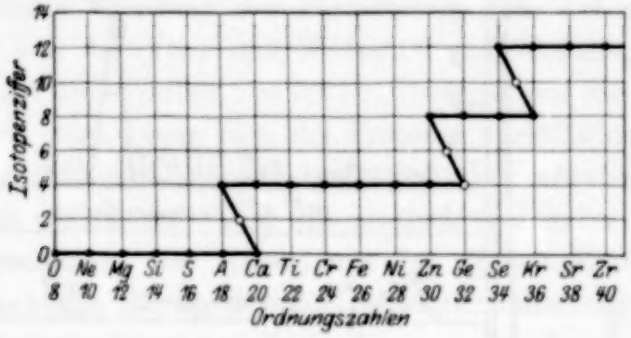

Isotopenziffer
0 2 4 6 8 10 12 14
O Ne Mg Si S A Ca Ti Cr Fe Ni Zn Ge Se Kr Sr Zr
8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40
Ordnungszahlen

Fig. 13.

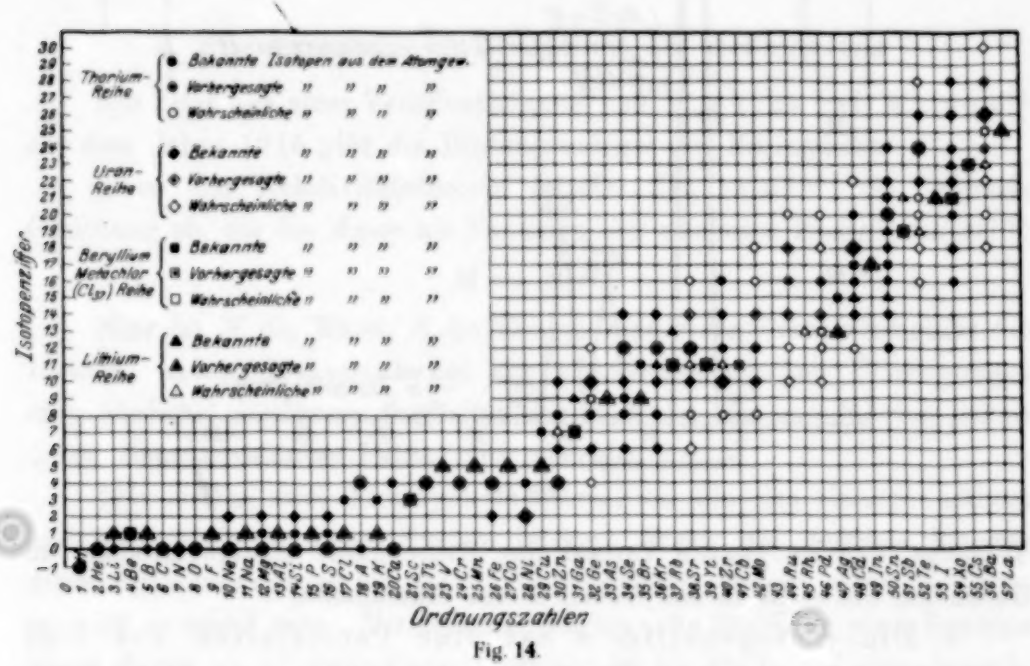


Fig. 14.

abbauten und einigen zwischengeschalteten β-Strahlenabbauten. Stellt man eine Tabelle der leichten Elemente auf, so wird ein fast identisches System klargelegt.

Zum Beispiel kann man in Fig. 13 die Reihe wiederfinden, welche unten in Fig. 14 gegeben ist. Sie beginnt mit Zirkon von der Ordnungszahl 40 und der Isotopenziffer 12. Von hier bis zu Sauerstoff mit der

Ordnungszahl 8 und der Isotopenziffer 0 gleicht die Reihe völlig einer radioaktiven Reihe, welche 19 Umwandlungen durch α-Partikelabspaltung aufweist. Das offenbar bemerkenswerte dabei ist, daß von den 20 Atomarten, die an den α-Umwandlungen teilnehmen, 19 bereits aufgefunden worden sind. Fast in noch höherem Maße bemerkenswert ist aber die

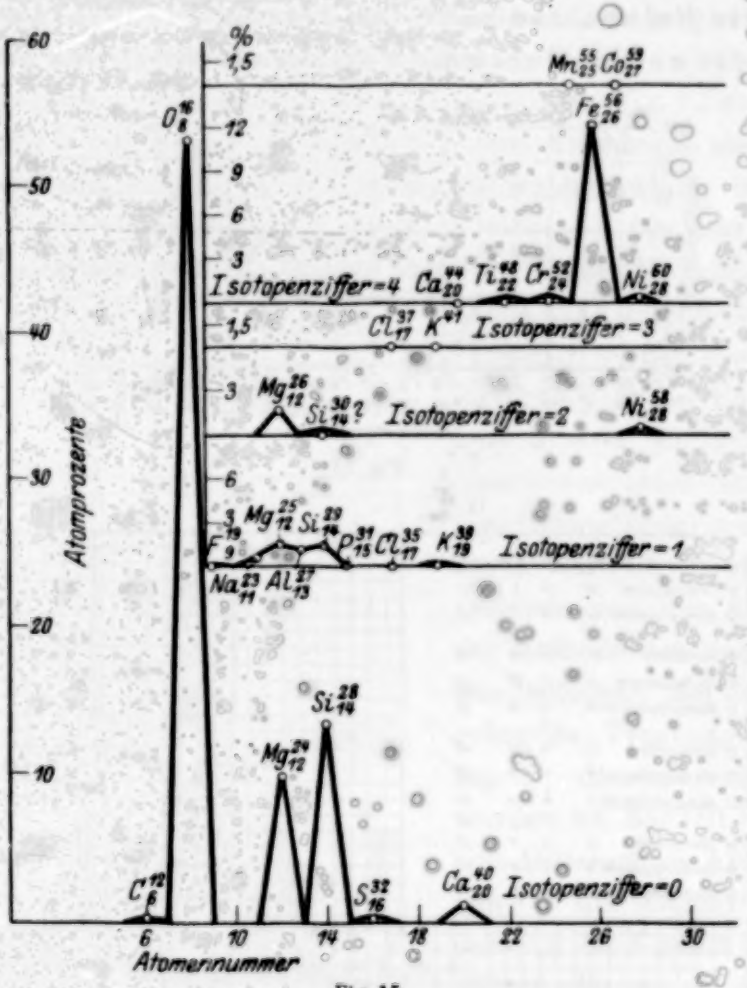


Fig. 15.

Tatsache, daß im ganzen Verlauf der Reihe keine einzige Atomart zu finden ist, die nicht in das Abbauschema hineinpaßte.

6. Die Isotopenziffer n hat eine Periodizität von vier sowohl in bezug auf die Häufigkeit des Vorkommens der Atome als auch in bezug auf die Anzahl der Atomarten (Fig. 14 und 15).

Die Isotopenziffer sei durch folgende Gleichungen definiert:

$$n = N - Z,$$
$$n = P - 2Z,$$
$$n = 2N - P.$$

Z = Ordnungszahl; P = Zahl der Protonen im Kern (Protonenzahl oder Atomgewicht); $N = P - Z$ Zahl der negativen Elektronen im Kern (Elektronenzahl).

7. Die Isotopenziffer hat auch eine Periodizität von zwei.

2. Die Regel der ganzen Zahlen von Harkins und Wilson.

Die moderne Regel der ganzen Zahlen oder das Gesetz der annähernd gültigen Konstanz des Packeffektes (bis auf ungefähr 0,1 %) wurde 1915 von Harkins und Wilson* veröffentlicht, welche nachwiesen, daß der Masseverlust von 0,77 % (bezogen auf die ganzen Zahlen) nur erklärlich wird, wenn sich die Protonen verhältnismäßig weit voneinander, jedoch außerordentlich nahe bei den negativen Elektronen befinden. Sie stellen fest: „Die Atommassen sind daher solche, daß sie, numerisch genommen, aus Massen mit der Einheit Eins aufgebaut erscheinen; nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt sich diese Einheitsmasse bis zu drei Dezimalstellen als nahe an 1,000 liegend".

3. Bildungsenergie und Stabilität des Heliumkerns.

Ein Zitat aus einer Veröffentlichung von Harkins und Wilson** aus dem Jahre 1915 gibt die Bildungsenergie des Heliumkerns:

„Aus der Relativitätstheorie leitete Einstein*** die folgende Gleichung ab, die die Masse als Funktion der gesamten Energie darstellt:

$$M = E/c^2.$$

Hier ist M die Masse, E die Energie und c die Geschwindigkeit des Lichtes. Auch Comstock hat aus elektromagnetischen Überlegungen eine ähnliche Gleichung abgeleitet, die sich von der angeführten jedoch durch einen konstanten Faktor unterscheidet.

Wir wollen zwei Atomsysteme betrachten, die sich einander nähern und schließlich ein neues System bilden. Wenn die gesamte Energie dieses Systems geringer ist, als die Energiesumme der getrennten Systeme, so wird es stabil sein. Mit anderen Worten: die Stabilität eines Systems hängt davon ab, ob seine Energie kleiner ist als die irgend einer benachbarten Konfiguration. Dies bedeutet augenscheinlich, daß bei der Bildung eines stabilen Systems Energie ausgestrahlt wird und demnach — ent-

* W. D. Harkins und E. D. Wilson, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1956, 1915; ZS. f. anorg. Chem. **97**, 175, 1916.

** W. D. Harkins und E. D. Wilson, Phil. Mag. **30**, 723—734, 1915.

*** A. Einstein, Ann. d. Phys. **18**, 639, 1905.

sprechend der angeführten Definition der Masse — auch Masse verloren geht. Diese ausgestrahlte Energie kann „freie Bildungsenergie“ des fraglichen Elements genannt werden.

Benutzt man die oben angeführte Gleichung, so wird die bei der Bildung von einem Mol Helium aus vier Wasserstoffatomen freigemachte Energie

$$E = 9 \cdot 10^{20} (4{,}00 - 4{,}0312)$$
$$= -2{,}808 \cdot 10^{19} \text{ Erg.}$$

Diese außerordentlich große Bildungsenergie von Helium ist durchaus in Übereinstimmung mit unserer Kenntnis seiner Stabilität.

Aus Tabelle 1 ersieht man, daß Sauerstoff als Produkt des Zusammentretens von 4 He betrachtet wird. Die Energieänderung bei seiner Bildung ist offenbar gerade viermal so groß wie die des Heliums, wenn man es als direkt aus Wasserstoff gebildet annimmt. Es ist augenscheinlich, daß bei der Bildung von Sauerstoff eine Energieänderung eintreten muß, einerlei, ob er aus Wasserstoff oder aus Helium entsteht, aber nach den angeführten Überlegungen würde keine Änderung eintreten, wenn es sich aus Helium bildete. Dies kann auf zwei Wegen erklärt werden. Ein Fehler von 0,001 in der Bestimmung des Atomgewichts würde einen Fehler von $9{,}0 \cdot 10^{17}$ Erg bei der Berechnung der Energie bedingen. Da die Atomgewichte keineswegs mit solcher Genauigkeit bekannt sind, so kann es wohl sein, daß Sauerstoff sich aus Helium unter beträchtlicher Abnahme der Energie gebildet hat.“

1. Es entsprechen aber 2,808 Erg/Mol $4{,}65 \cdot 10^{-5}$ Erg/Molekül

$$\varepsilon = \frac{E}{L} \frac{2{,}808 \cdot 10^{8}}{6{,}062 \cdot 10^{23}} = 4{,}63 \cdot 10^{-5} \text{ Erg/Molekül.}$$

2. Entsprechend der Quantentheorie $\left(\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}\right)$ ist

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = 4{,}24 \cdot 10^{-4} \text{ Å.}$$

3. Spätere Werte der Atomgewichte sind folgende:

$$\text{H} = 1{,}00778, \qquad \text{He} = 4{,}00216$$

und

$$\lambda = 4{,}57 \cdot 10^{-4} \text{ Å},$$
$$= 4{,}57 \cdot 10^{-12} \text{ cm.}$$

4. Die Wellenlänge der Ausstrahlung, welche während der Umwandlung von Wasserstoff in Helium stattfindet, wäre demnach ungefähr $4{,}6 \cdot 10^{-4}$ Å, vorausgesetzt, daß die Umwandlung auf einmal erfolgt

Wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Reaktion stufenweise vor sich geht, so sollte die Wellenlänge der Ausstrahlung ungefähr 1 bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Å oder etwas mehr betragen. Die Wellenlänge würde die Werte haben, welche in solchen Fällen vorkommen, in denen die kinetische Energie des Kernes, welcher bei der Verbindung von Potronen und Elektronen gebildet wird, gleich der Summe der kinetischen Energien der Einzelpartikeln vor dem Zusammenstoß ist. Jeder Verlust an kinetischer Energie würde eine entsprechende Verminderung der ausgestrahlten Wellenlänge zur Folge haben. Die Proton-Elektrongruppen, welche in diesem Vorgang verwickelt sind, bestehen aus einer halben α-Partikel ($p_2 e$) oder dem Neutron ($p e$). Daß die halbe α-Partikel darin verwickelt ist, wird durch die Beziehung zwischen bekannten Kernen angedeutet.

4. Stabilität von Atomkernen.

Ungefähr 20000 Photographien der α-Strahlen hoher Geschwindigkeit von ThC und ThC' ergaben mehrere Zusammenstöße mit Argonkernen und schroffe Richtungsänderungen der Bahn (Beispiele in Fig. 16 und 17; siehe auch Fig. 18 bis 21).

Bei keinem dieser Zusammenstöße hat sich irgend eine Spaltung des Argonkernes kundgetan, welche α- oder Wasserstoffteilchen geliefert hätte. Danach ist es wahrscheinlich, daß α-Partikeln, falls sie ihre Individualität in solchem Kerne bewahren, ein irgendwie gelockertes Gefüge haben, dessen Schwächung eine Folge der stärkeren Verbindung der Partikeln untereinander ist. Nach neueren Arbeiten* ergibt sich für die Größe des Packeffektes von Helium zu Argon ungefähr 0,12 %. Das entspricht einer durchschnittlichen Energie des Zusammenhaltes von $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ Erg für eine α-Partikel ($4{,}8 \cdot 10^6$ Elektronenvolt). Obgleich das ein relativ enormer Energiebetrag ist, so ist er doch bedeutend geringer als die kinetische Energie der α-Partikel unmittelbar vor dem Zusammenprall. Im Einklang damit ist der oben geäußerte Gedanke, daß die Bindungen innerhalb der α-Partikel geschwächt sind, wodurch eben die Energie der Vereinigung der Partikeln untereinander größer wird, als es die Packdifferenz zwischen einem Heliumatom und einem Zehntel eines Argonatoms vom Atomgewicht 40 anzeigt.

Es muß bemerkt werden, daß die Photographien der Zusammenstöße in Argon möglicherweise auch anders gedeutet werden können: Die α-Partikel hoher Geschwindigkeit könnte sich mit dem Argonkern ver einigen und die von diesem ausgehende Bahn könnte die einer anderen

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

Fig. 16.

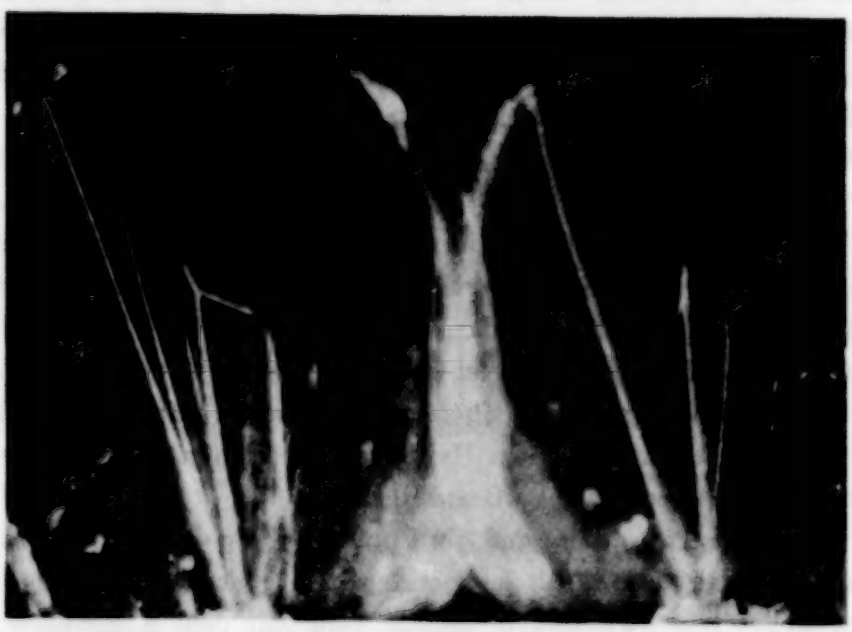


Fig. 17.
Zusammenstöße mit Argonkernen.

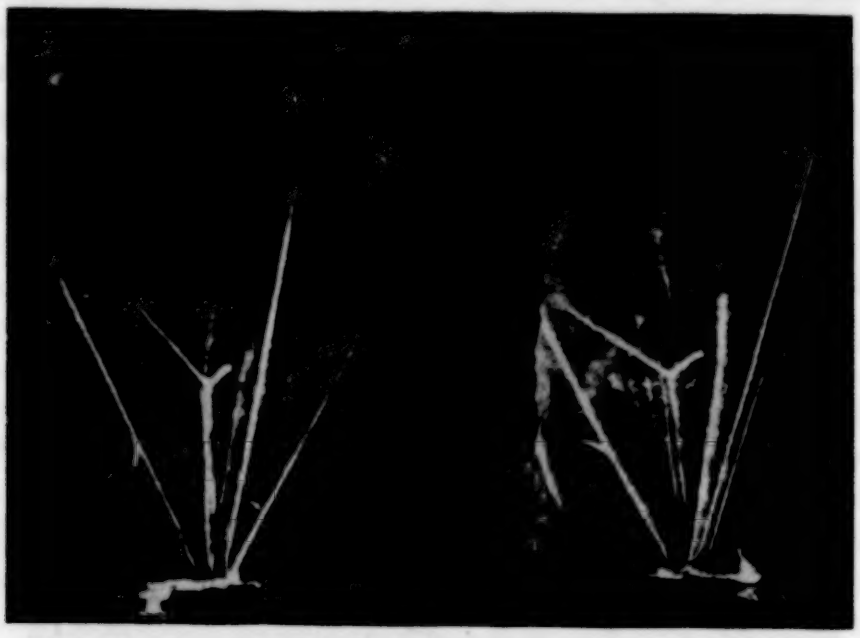


Fig. 18.

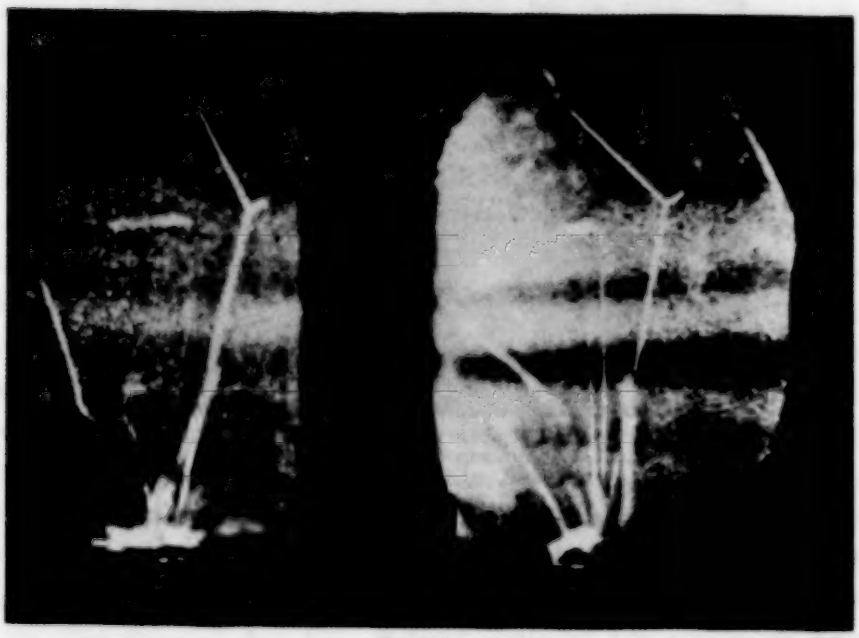


Fig. 19.

α-Partikel sein, die emittiert wurde. Das entspricht den Vorgängen bei der die Spaltung begleitenden Synthese, in der der Stickstoff umgewandelt wird. Ob die α-Partikel, die nach dem Zusammenprall aus dem Kerne auftaucht, ein und dieselbe ist, die als Projektil diente, oder eine andere,

Fig. 20. Doppelzusammenstoß.

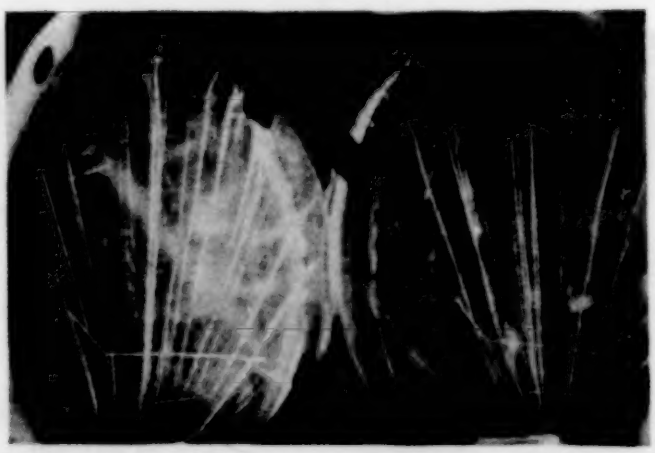


Fig. 21. Zusammenstoß mit Stickstoffkern.

die aus dem Kerne des Argons stammt, das könnte möglicherweise festgestellt werden, wenn die Gabelungsmessungen genau genug durchgeführt werden könnten. Denn in letzterem Falle würde wahrscheinlich die kinetische Energie nicht erhalten bleiben.

Die Bedeutung der Differenz in der Stabilität von Atomen ungerader und gerader Ordnungszahl wird durch das Ergebnis beleuchtet, daß der

Packeffekt für leichte Atome gerader Ordnungszahl größer ist als für solche ungerader Ordnungszahl*. Das erhöht noch mehr die Evidenz der Wasserstoff-Helium-Theorie, die erst die Aufmerksamkeit auf die größere Stabilität der Atome gerader Ordnungszahl gelenkt hat.

Daß es mehrere Typen atomarer Stabilität gibt, wird durch die unterscheidbaren Typen der Atomspaltung verschiedener Atome klar. So geben die radioaktiven Atome entweder α- oder β-Zerfall, und die leichten Atome geben im Bombardement Wasserstoffspaltungen. Ein bestimmtes Atom, das hinsichtlich der α-Spaltung äußerst unstabil ist, kann sehr wohl stabil sein, was die Emission von β-Partikeln angeht. Die Häufigkeit des Vorkommens einer Atomart ist auch durch die Leichtigkeit oder Schwierigkeit bedingt, mit welcher sich ihre Kerne andere Partikeln, z. B. α-Partikeln, einverleiben. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß in den bereits aufgenommenen Photographien sich einige Beispiele dafür vorfinden, daß eine α-Partikel sich mit dem Kerne einer Sauerstoffmolekel oder eines Kohlenstoffatoms vereinigt hat. Leider ist in solchem Falle das einzige Phänomen, das einen solchen Vorfall kennzeichnet, eine Verkürzung der Reichweite der Bahn, und die ist schwer aufzudecken, weil andere Ursachen offenbar dasselbe Resultat geben können.

Es ist schwer einzusehen, wie α-Partikeln, die nicht aus schwereren Atomkernen hervorgeschleudert werden, eine Geschwindigkeit erlangen können, die groß genug ist, daß die Partikel sich mit einem Kerne von hoher positiver Ladung vereinigen kann. In der Tat mag der hohe Energiebetrag, der dazu nötig ist, der Grund dafür sein, daß alle Atome mit Kernladungen über 28 so sehr selten sind. Es ist möglich, daß die meisten Anlagerungen an solche Kerne Anlagerungen neutraler Partikeln (Neutronen) sind. Ein Zitat aus einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1920** zeigt diesen Gesichtspunkt: „Angenommen, daß etliche α-Partikeln sich einander nähern. Ihre gegenseitige Abstoßung, die auf ihre fernwirkenden positiven Ladungen zurückzuführen ist, hat das Bestreben, sie auseinander zu halten, es sei denn, sie würden so heftig zusammengetrieben, daß sie, in große Nähe voneinander gebracht, die Anziehungskräfte der beiderseitigen Paare betätigen. Da die gesamte positive Ladung des Kernes, sobald sie einmal wirksam geworden ist, wächst, so kann man annehmen, daß die Abstoßung infolgedessen auch anwächst, und zwar so sehr, daß α-Partikeln den Bereich der Abstoßung nicht mehr passieren, sich daher

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.
** W. D. Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1964, 1920.

auch nicht mit Kernen vereinigen können. Elektrisch neutrale Partikeln aber „(Neutronen)", wie die Heliumgruppe $(p_4 e_4)^0$ oder $(\alpha e_3)^0$ oder die Gruppen $(p_2 e_2)^0$, $(p_3 e_3)^0$ und $(p e)^0$, könnten leicht diesen Bereich passieren".

Die Zahl der Heliumgruppen (neutrale α-Partikeln) in den schwersten Atomen kann gleich 13 angenommen werden. Nach dem, was man von radioaktiven Umwandlungen weiß, entweicht eine solche Gruppe aus dem Kerne als doppelt geladene α-Patrikel. Darauf folgt die Emission eines Elektrons und dann mit noch höherer Geschwindigkeit die eines zweiten Elektrons. In manchen Fällen wird ein Elektron vor dem Ausstoßen der α-Patrikel, das andere nach dem Ausstoßen emittiert. Falls solche neutralen Heliumatome tatsächlich in komplexen Kernen existieren, ist es wahrscheinlich, daß Argon vom Atomgewicht 40 und mit der Isotopenziffer 4 das leichteste Atom ist, das eine solche Partikel einschließt. Rutherford hat kürzlich den Begriff „neutrale α-Partikel" verwendet, um eine Theorie der Emission von α-Partikeln durch radioaktive Substanzen zu geben.

5. Die Wasserstoff-Helium-Theorie und die Entstehung der Erde.

Die Daten, die zur Stütze der Wasserstoff-Helium-Theorie gesammelt wurden, haben ihre Bedeutung für die Geschichte der Erde. So zeigen die Diagramme, welche die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente und Atomarten illustrieren, daß auf der Erde Neon und Argon abnormal selten auftreten. Nun ist das in diesem Zusammenhang bedeutsame Charakteristikum dieser Elemente, daß sie keine chemischen Verbindungen eingehen, und sie daher nicht imstande sind, auf Körpern zu verharren, die so klein sind, daß die sehr kleine Anziehungskraft sie nicht zurückzuhalten vermag. Das ist eine kräftige Stütze der Ansicht, daß die Erde entweder von Meteoren aufgebaut wurde oder von kleinen Planeten, die eine viel kleinere Gravitationskraft haben als die Erde.

Diese Arbeit ist durch die Güte Herrn Dr. Harlan S. Miners von der Welsbach Co. ermöglicht worden, welcher das Radiothorium und Mesothorium spendete, sowie durch den „Cleveland Fund of the American Association for the Advancement of Science", durch dessen Spende der kinematographische Film und die nötige Hilfe bei der Arbeit beschafft wurden.

University of Chicago, March 15, 1928.

Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz.

Von **Willi M. Cohn** in Berlin-Dahlem.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1928.)

Um das feinbauliche Verhalten von festen Körpern, welche die Elektrizität nicht leiten, bei der Erwärmung röntgenographisch verfolgen zu können, ist eine Röntgenkamera entwickelt worden, in der ein Präparat auf hohe Temperatur gebracht und lange Zeit gehalten werden kann. Dieser „Röntgenofen" ist so eingerichtet, daß entweder mehrere Aufnahmen des gleichen Präparates (insbesondere Drehkristall- und Pulveraufnahmen) auf dem gleichen Film bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen oder daß für verschiedene Temperaturen verschiedene Filme verwendet werden können; die Auswechselung der Filme findet hierbei ohne Veränderung des einmal eingestellten Präparates statt. — Als Beispiele für Untersuchungen bei höheren Temperaturen werden einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz mitgeteilt.

1. Einleitung. Das Verhalten fester Körper bei höheren Temperaturen als bei Zimmertemperatur, insbesondere der Einfluß der Wärmebewegung und die Umlagerungen der Kristallbausteine, kommen vielfach im röntgenographischen Bilde zum Ausdruck.

Bei vielen Substanzen finden mit wachsender Temperatur Modifikationsänderungen statt; hierbei sind grundsätzlich zwei Arten zu unterscheiden: irreversible und reversible Vorgänge.

Bei irreversiblen Vorgängen innerhalb einer Substanz können leicht röntgenographische Untersuchungen der Umwandlungsprodukte bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, da auch sie meist bei Zimmertemperatur beständig sind.

Bei reversiblen Vorgängen hingegen ist eine Modifikation vielfach nur innerhalb eines bestimmten — mehr oder minder eng begrenzten — Temperaturintervalls beständig. Um auch eine derartige Modifikation röntgenographisch untersuchen zu können, wurde im allgemeinen das betreffende Material bis zu einer oberhalb seines Umwandlungspunktes gelegenen Temperatur erhitzt und dann plötzlich abgeschreckt. Wahrscheinlich treten jedoch bei einer Reihe von Substanzen durch das plötzliche Abschrecken Änderungen im Gefüge auf, so daß das abgeschreckte Produkt und die bei höherer Temperatur beständige Substanz nicht ohne weiteres

miteinander identifiziert werden können; das bei Zimmertemperatur aufgenommene Röntgenbild kann in diesen Fällen keine zutreffende Anschauung des Feinbaues der bei höherer Temperatur beständigen Substanz vermitteln.

2. Bisherige röntgenographische Untersuchungen bei höherer Temperatur. Eine Zusammenstellung verschiedener Arbeiten über Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur findet sich bei Rinne*; in dem am Ende der Arbeit gegebenen Literaturverzeichnis ist eine Reihe von weiteren Arbeiten, die nicht im Text erwähnt sind, zusammengestellt.

3. Aufgaben für einen Röntgenofen. Eine Röntgenkamera für Aufnahmen bei höheren Temperaturen als Zimmertemperatur — im folgenden kurz als „Röntgenofen" bezeichnet — soll dazu dienen, Gefüge- und Modifikationsänderungen von Kristallen bei der Erwärmung auf röntgenographischem Wege zu verfolgen, sowie Umwandlungspunkte zu erkennen, deren genaue Festlegung auf thermischem oder optischem Wege nicht möglich ist; fernerhin sollen mit ihrer Hilfe Ausdehnungskoeffizienten bestimmt und einige andere Erscheinungen, wie Sinterungs- und Schmelzvorgänge, untersucht werden. Schließlich sollen die gleichen Untersuchungen in beliebiger Gasatmosphäre, sowie im Über- und Unterdruckgebiet ausgeführt werden können.

Das Präparat — im allgemeinen ein die Elektrizität nicht leitender Körper — soll auf hohe Temperatur gebracht werden können; die Temperatur muß innerhalb enger Grenzen und auch während langer Belichtungszeiten genau reguliert und gemessen werden können.

Der Film muß gegen zu starke Erwärmung geschützt werden. Es wird fernerhin besonderer Wert darauf gelegt, den Film beliebig oft auswechseln zu können, ohne die Einstellung des Präparates zu verändern, so daß die Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen unmittelbar miteinander verglichen werden können.

4. Der neue Röntgenofen. Beim Bau des neuen Röntgenofens wurde von der einfachen Röntgenkamera für Drehkristall- und Pulveraufnahmen usw. ausgegangen, wie sie z. B. von Mark** beschrieben wird. Das Präparat wird durch einen Luft- oder Gasstrom, der vertikal in der

---

* F. Rinne, Einige Erfahrungen und Bemerkungen über die thermische Beeinflussung des Laueeffektes, insbesondere beim Steinsalz. ZS. f. Krist. **64**, 455, 1926.

** H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig, J. A. Barth, 1926.

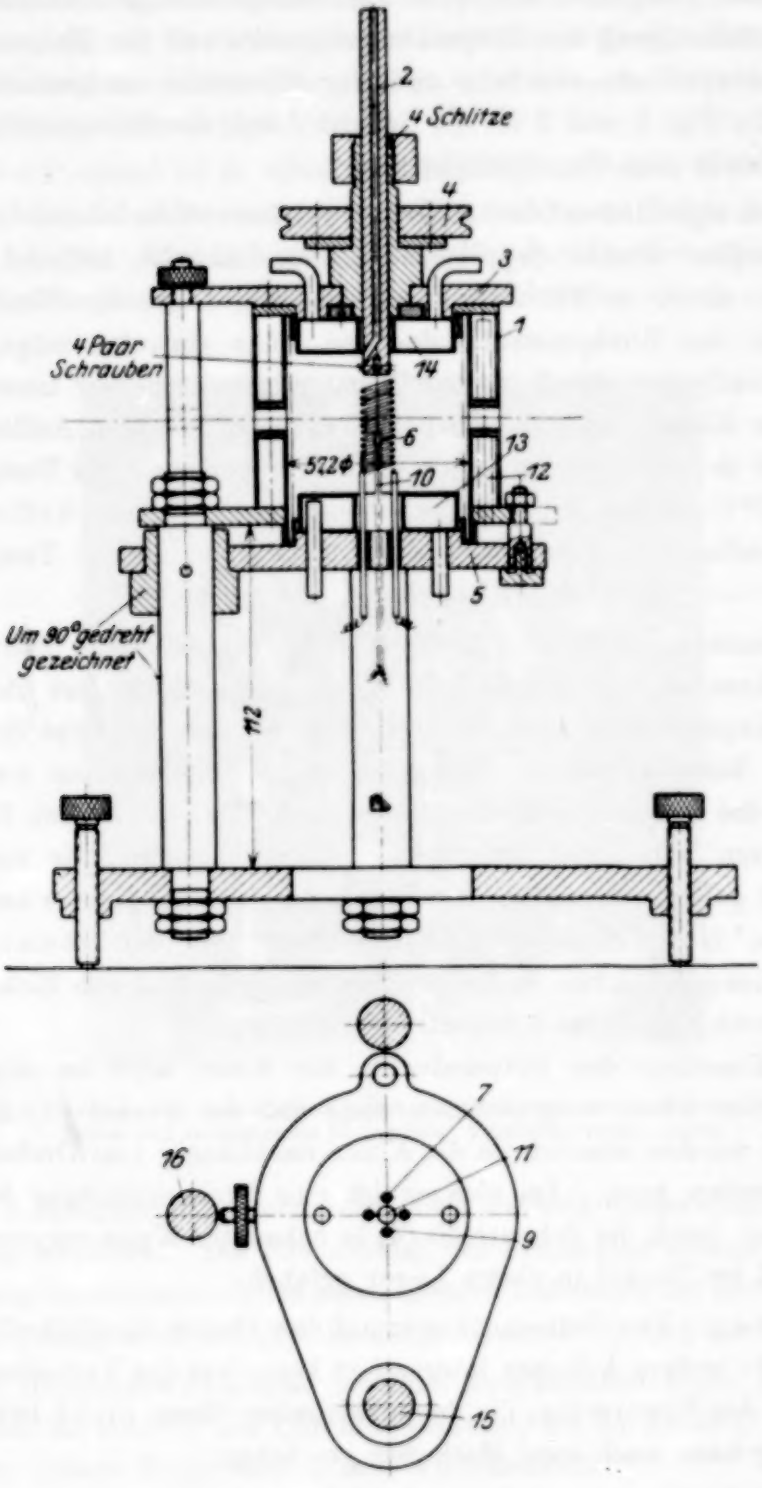


Fig. 1 und 2. Röntgenofen.

Achse der Kamera verläuft, erwärmt, bzw. durch die Strahlung einer um das Präparat gelegten Heizspirale. Es wurde eine grundsätzliche Trennung der Befestigung des Präparates einerseits von der Heizvorrichtung, der Temperaturmeßeinrichtung und der Gaszufuhr andererseits durchgeführt. In Fig. 1 und 2 ist ein Schnitt durch den Röntgenofen wiedergegeben, sowie eine Grundrißzeichnung*.

In dem eigentlichen Ofenkörper (1), welcher zwecks intensiver Kühlung mit fließendem Wasser doppelwandig ausgeführt ist, befindet sich der Film, der von einem Filmhalter getragen und gegen die Wand gepreßt wird. Für den Röntgenstrahl, der von links eintreten möge, ist eine Eintrittsblende und eine Austrittsöffnung vorgesehen. Der innere Durchmesser der Kamera richtet sich nach dem gewünschten Auflösungsvermögen und der Höhe der zu erreichenden Temperatur. Für Temperaturen bis zu 650°C beträgt er 57,2 mm — entsprechend einer Auflösung von 2 Bogengraden pro 1 mm auf dem Film —, für höhere Temperaturen 114,4 mm — entsprechend 1 Bogengrad pro 1 mm.

Am unteren Ende der Achse (2) befindet sich eine Bohrung mit 4 Paar Schrauben, die zur Zentrierung eines Kristallträgers dienen oder eines Messingrohres, an dem das Röhrchen mit dem Präparat für Pulveraufnahmen befestigt wird. Für gewöhnliche Temperaturen werden zur Aufnahme des Präparates Glaskapillaren nach Mark verwendet, für höhere Temperaturen haben sich Quarzglaskapillaren bewährt, die von Hanff und Buest geliefert werden. Die Befestigung des Präparates kann durch Wasserglas, Gips, Marquardtsche Masse von der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin — bzw. unter Zusatz von Zirkondioxyd — oder durch Quarzglas erfolgen.

Das Einsetzen des Präparates in die Achse wird im allgemeinen außerhalb des Ofens vorgenommen, ohne daß der Deckel (3) des Ofens entfernt zu werden braucht, da die Achse unabhängig vom Deckel herausgezogen werden kann. Im übrigen ist eine Drehvorrichtung für Achse und Präparat durch die Schnurrolle (4) in bekannter Weise vorgesehen; die Achse wird im Deckel in einem Lager geführt.

Heizung. Für Untersuchungen auf dem Gebiet der Silikatforschung und für viele andere Arbeiten interessiert besonders das Verhalten solcher Körper bei der Erwärmung, die den elektrischen Strom nicht leiten. Die Erwärmung kann nach zwei Methoden geschehen:

---

* Der Bau des Röntgenofens ist von der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, übernommen worden.

a) Unterhalb der Eintrittsachse des Röntgenstrahles befindet sich eine in feuerfester Masse eingebettete Heizspirale von 5 bis 12 mm innerem Durchmesser, die zur Erwärmung eines Luftstromes dient, welcher in vertikaler Richtung durch den Ofen gesaugt wird und das Präparat auf eine bestimmte Temperatur bringt.

b) Das Präparat ist in seiner ganzen Länge mit einer Heizspirale (6) von 3 bis 7 mm Innendurchmesser umgeben, welche am Boden der Kamera befestigt ist (vgl. Fig. 1). An der Stelle des Durchstoßpunktes des Röntgenstrahles kann die Spirale etwas auseinander gezogen sein, um

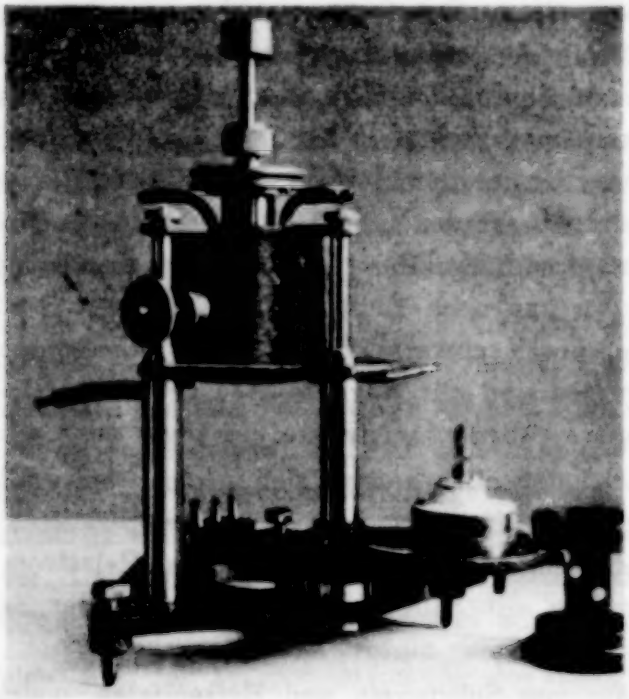


Fig. 3. Röntgenofen von 57,2 mm innerem Durchmesser mit ausgeschwenktem Boden und freistehender Heizspirale. Filmhalter abgenommen.

störende Interferenzen zu vermeiden, doch hat sich dieses nicht immer als notwendig erwiesen. Die Erwärmung des Präparates erfolgt bei dieser Anordnung einerseits durch den aufsteigenden Luftstrom, der durch den Ofen hindurch gesaugt wird, andererseits durch direkte Strahlung der Heizspirale.

Die Heizdrahtwicklungen bestehen zweckmäßigerweise für Temperaturen bis zu 1000° C aus Chromnickeldraht, bis zu 1500° C aus Platindraht, für höhere Temperaturen aus Wolframdraht.

In Fig. 3 ist auf dem ausgeschwenkten Boden der freistehende Heizdraht nach Anordnung (b) gut zu erkennen.

Die Stromzuführung für die Heizspirale erfolgt in allen Fällen durch den Boden (5) des Ofens. Zur genauen Regulierung des Heizstromes dienen Vorschaltwiderstände außerhalb der Kamera.

Der Boden des Ofens besitzt eine Öffnung (7), deren Weite durch einen angesetzten Schlauch mit Schlauchklemme reguliert werden kann und die zum Eintritt von Luft oder eines geeigneten Gases dient.

Die Achse (2) des Ofens ist der Länge nach durchbohrt. Am oberen Ende der Achse befindet sich eine Quecksilberdichtung, in welche ein Trichter taucht, der mit einer Wasserstrahlpumpe über ein Manometer verbunden ist.

Nach Einschaltung der Wasserstrahlpumpe und der Heizung der Spirale entsteht in der Achse des Ofens ein vertikaler Luft- bzw. Gasstrom von genau regulierbarer Temperatur, der das Präparat auf die gewünschte Temperatur bringt. Die Feineinstellung der Temperatur erfolgt durch Regulierung der Heizung und der Stärke der Absaugung, sowie des Gaseintritts in den Ofen. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, sind Boden und Deckel so ausgebildet, daß sie gegenüber dem Ofenkörper abdichten. Werden nun noch Eintrittsblende für den Röntgenstrahl und Austrittsöffnung durch schwarzes Papier bzw. Fluoreszenzschirm und Bleiglas abgedichtet, so sind alle Möglichkeiten des Auftretens unkontrollierbarer Strömungsverhältnisse im Innern des Ofens ausgeschaltet.

Es hat sich tatsächlich gezeigt, daß in dem Ofen vollkommen reproduzierbare Versuchsbedingungen bei allen Temperaturen vorliegen; es genügt eine Ablesung der Stromstärke für den Heizstrom und eine Ablesung des Druckes mit Hilfe des Manometers in der Saugleitung, um eine bestimmte Temperatur einzustellen.

Zum Schutz von Substanzen und Heizspiralen, welche gegen Luft empfindlich sind, kann durch die Bodenöffnung (7) ein Schutzgas eingeführt werden, welches durch die Achse (2) hindurch wieder den Ofen verläßt.

Das gleiche gilt für Arbeiten bei erhöhtem oder erniedrigtem Druck; natürlich sind bei dem einfachen Röntgenofen dieser Ausführung keine beträchtlichen Überdrucke bzw. Vakua möglich; zu ihrer Erzielung sind die Dichtungen des Deckels und Bodens gegenüber dem Ofenkörper noch weiter auszubilden.

Bei der Untersuchung von Substanzen, welche die Elektrizität leiten, wird in ähnlicher Weise wie bei der Kamera von Westgren*

* A. Westgren, Roentgen spectrographic investigations of iron and steel. Iron and Steel Inst. **103**, 303, 1921. Stålets kristallbyggnad. Jernkontorets

und der Ausführung von K. Becker* die Heizwicklung durch ein Quecksilbernäpfchen ersetzt, welches zur Stromzuführung dient. Die zweite Stromzuführung wird durch die Achse (2) bewirkt, welche oben einen Schleifkontakt erhält (hier nicht gezeichnet). Auch bei dieser Anordnung dürfte sich die Erzeugung einer definierten Gasströmung empfehlen, jedoch nicht immer — wie die Arbeiten von Westgren (l. c.) und Becker (l. c.) zeigen — erforderlich sein.

Temperaturkontrolle. Die Messung der Temperatur erfolgt vom Boden des Ofens her. Hier ist eine Bohrung (9) vorgesehen, in die ein Thermoelement (10) mit Schutzrohr von unten her eingeführt wird; somit kann die Temperatur unmittelbar neben und unterhalb des Präparates gemessen werden. Durch Auf- und Abwärtsbewegung des Thermoelementes kann die Temperaturverteilung innerhalb der Heizspirale ermittelt werden. Es hat sich hierbei ergeben, daß die Temperaturverteilung innerhalb der Heizspirale sich nicht ändert, wenn einmal ein stationärer Wärmezustand des Ofens durch Regulierung der Zufuhr von elektrischer Energie und der Absaugegeschwindigkeit für eine bestimmte Temperatur erreicht ist.

Während der Belichtung des Filmes mit Röntgenstrahlen ist eine Temperaturmessung unmittelbar neben dem Präparat nicht zu empfehlen, da sonst Interferenzen des Thermoelementes auf dem Film erhalten werden können. Das Thermoelement wird daher unterhalb des Präparates angebracht. Natürlich ist die Temperaturanzeige eine etwas andere als bei Messung unmittelbar an oder neben dem Präparat, jedoch ist mit Hilfe einer Korrektur, die sich aus der Temperaturverteilung des Ofens ergibt, leicht die wahre Temperatur des Präparates zu ermitteln.

Eine andere Art der Temperatureichung des Röntgenofens, welche zuerst gemeinsam mit Herrn Dr. Ebert erprobt wurde, findet wie folgt statt: An Stelle des zu untersuchenden Präparates wird z. B. bei Pulveraufnahmen in die Kapillare eine Substanz mit definiertem Schmelz- oder Umwandlungspunkt gebracht. Nach Entfernen der Ein- und Austrittsblenden des Ofens und Verschließen der Öffnungen durch planparalleles Glas kann visuell das Schmelzen des Eichkörpers unter den üblichen Erhitzungs-

---

Annaler 1921, S. 401. A. Westgren und G. Phragmén, Röntgenundersökningar över Stålets Kristallstruktur. Jernkontorets Annaler 1923, S. 449. A. Westgren und A. E. Lindh bzw. G. Phragmén, Zum Kristallbau des Eisens und Stahls. ZS. f. phys. Chem. **98**, 181, 1921; **102**, 1, 1922.

* K. Becker, Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen. ZS. f. Phys. **40**, 37, 1926.

bedingungen oder das Auftreten neuer Kristallformen an der Veränderung der Doppelbrechung (mit gekreuzten Nicols) beobachtet werden. Die Benutzung verschiedener Eichsubstanzen ergibt ebenfalls eine Eichkurve für die wahre Temperatur des Präparates in Abhängigkeit von der zugeführten Energie und der Sauggeschwindigkeit.

Für Temperaturen bis zu 1500° C kann die Temperaturmessung durch Thermoelemente erfolgen, für höhere Temperaturen muß zu optischen Temperaturmessungen übergegangen werden. Im Ofenboden (5) (Fig. 2) befindet sich zu diesem Zwecke eine zentrale Bohrung (11), die durch eine planparallele Platte verschlossen ist und unterhalb derer ein Spiegel oder Prisma angeordnet wird. Nach Anbringung der notwendigen Korrekturen kann die Temperatur der untersuchten Substanz durch ein optisches Pyrometer bestimmt werden.

Kühlung. Die Kühlung des Films bei Aufnahmen bei höheren Temperaturen ist in dem Röntgenofen wie folgt erreicht worden: Durch Erzeugung der vertikalen Luftströmung in der Achse des Ofens wird bereits die Wärmekonvektion nach den Wänden hin bedeutend verringert, es muß daher in der Hauptsache nur die durch Strahlung auf den Film übertragene Wärmemenge abgeführt werden. Dieses wird dadurch bewirkt, daß der eigentliche Ofenkörper, gegen den sich der Film legt, doppelwandig ausgebildet ist (1); durch zwei Rohre (12), welche von unten her in den Zwischenraum der beiden Ofenwandungen geführt sind und nach Art von Spritzrohren mit zahlreichen seitlichen Durchbohrungen versehen sind, wird eine gleichförmige Wasserverteilung auf den ganzen Ofenumfang gewährleistet. Boden und Deckel sind weiterhin mit Kühlgefäßen (13) und (14), welche Wasser durch besondere Zuleitungen erhalten, versehen.

Um auch hier reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen, sind sämtliche Kühlleitungen an ein gemeinsames Gefäß mit Überlauf angeschlossen. Das aus dem Ofen in mehreren Leitungen austretende Kühlwasser wird sichtbar in einen Trichter geleitet, um eine Kontrolle für einwandfreie Kühlung zu haben.

Der Film selbst wird entweder in einem normalen Filmhalter gehalten und durch seine eigene Spannung gegen die Ofenwand gepreßt oder es wird ein federnder Zylinder aus Messing mit zwei Falzen verwendet, in die der Film eingeschoben wird. Die Innenseite des Filmhalters besteht aus schwarzem Pertinax oder Preßspan von 0,15 bis 0,2 mm Stärke.

Erhitzungsaufnahmen. Bei der Verfolgung der während der Erhitzung auftretenden Vorgänge in einer bestimmten Substanz erscheint es zweckmäßig, immer das gleiche Präparat in der gleichen Einstellung gegenüber dem Röntgenstrahl zu verwenden.

Man kann nun so vorgehen, daß man das Präparat einmal auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann eine Aufnahme macht; dann wird das Präparat auf eine andere Temperatur gebracht und auf dem gleichen Film eine zweite Belichtung vorgenommen, nach diesem Verfahren hat z. B. K. Becker* bei der Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten auf röntgenographischem Wege gearbeitet.

Filmwechsel. Sobald jedoch die Interferenzen einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen zu nahe zusammenfallen oder sich überdecken, erscheint das Verfahren, mehrere Aufnahmen auf einen Film zu bringen, nicht mehr angängig und es ist vorzuziehen, die Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen auf verschiedenen Filmen vorzunehmen. Bei dem Röntgenofen ist daher eine Einrichtung getroffen, welche einen Filmwechsel gestattet, ohne daß das Präparat in der einmal getroffenen Einstellung verändert wird.

Der Ofenboden (5) kann zusammen mit der Heizspirale, dem Thermoelement und dem Filmhalter nach unten bewegt werden, wobei er an den Säulen (15) und (16) geführt wird. Er wird dann um Säule (15) herumgeschwenkt, der Filmhalter kann abgenommen und in der Dunkelkammer neu beschickt werden.

Dann wird der Filmhalter wieder auf den Ofenboden aufgesetzt, das ganze zurückgeschwenkt und wieder nach oben in den Ofen verschoben; nach Erreichung der neuen Versuchstemperatur kann dann die neue Belichtung erfolgen.

In Fig. 3 ist die Photographie eines Röntgenofens von 57,2 mm innerem Durchmesser mit gesenktem und ausgeschwenktem Boden und einfachem Filmhalter wiedergegeben, jedoch ohne Film.

Auf dem Boden ist deutlich die freistehende Heizspirale zu erkennen, welche bei diesem Ofen aus Chromnickeldraht von 0,5 mm Stärke besteht und einen inneren Durchmesser von 7 mm besitzt. Am Durchstoßpunkt des Röntgenstrahles ist die Spirale etwas auseinandergezogen.

5. Herstellung einer Aufnahmenreihe. Um eine Substanz bei verschiedenen Temperaturen röntgenographisch untersuchen zu können,

---

* Siehe Anmerkung S. 129.

muß zunächst die Eichkurve des betreffenden Ofens bekannt sein. In Fig. 4 ist die Eichkurve des Röntgenofens der Fig. 3 wiedergegeben. Es sind als Koordinaten die Temperatur in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen bei einer unveränderlichen Sauggeschwindigkeit (Druckdifferenz) von 60 mm — gemessen in einem Strömungsmanometer.

Bei Verwendung einer Heizspirale der in Fig. 1 gezeichneten Form, wie sie auch in Fig. 3 gut zu erkennen ist, ist die Herstellung einiger Leeraufnahmen — ohne Präparat — erforderlich, um festzustellen, ob und welche Interferenzen durch den Durchtritt der Röntgenstrahlen durch die Heizspirale bei verschiedenen Temperaturen erzeugt werden. In Fig. 5 ist eine Leeraufnahme für die gleiche Spirale wie in Fig. 4 bei einer Temperatur von 220° C wiedergegeben. Man erkennt, daß eine von der Heizspirale ausgehende Sekundärstrahlung nicht auftritt; es zeichnen sich lediglich an den Stellen *a* und *b* die Schatten der Spirale auf dem Film ab, sowie der Schatten des Stromzuführungsdrahtes zu der Spirale in *c*.

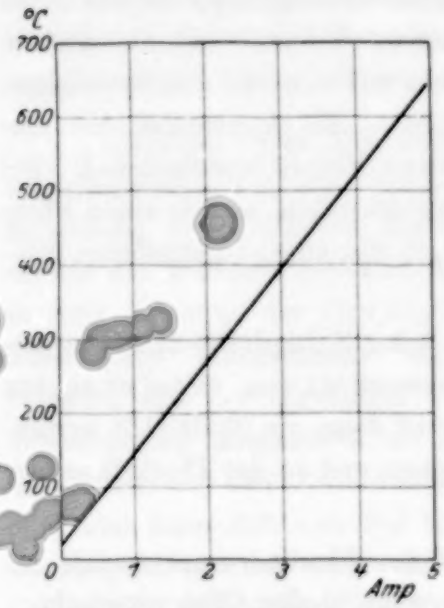


Fig. 4. Eichkurve eines Röntgenofens von 7 mm Heizspiralendurchmesser (Chromnickeldraht von 0,5 mm Stärke) für 60 mm Druckdifferenz.

Zur Herstellung einer Aufnahmenreihe wird zunächst das Präparat justiert, dann wird der Filmhalter auf den ausgeschwenkten Boden gesetzt und das ganze in den Ofenkörper eingeführt und fixiert. Nach Einstellung der Kühlung und der Sauganlage usw. wird die gewünschte Temperatur des Präparates durch Regulierung der Sauggeschwindigkeit und der Vorschaltwiderstände für die Heizspirale genau einreguliert.

Bisher ist eine Genauigkeit der Temperaturregulierung von $\pm 2^0$ C für lange Belichtungszeiten erreicht worden, doch dürfte sich die Genauigkeit noch weiter erhöhen lassen.

Die röntgenographische Aufnahme erfolgt nach Erreichung konstanter Temperatur des Präparates (Kontrolle mit dem Thermoelement) in üblicher Weise. Nach Beendigung der Belichtung werden Heizung und kurz darauf Sauganlage und Kühlung abgestellt, der Boden gesenkt und der Film herausgenommen. Nach Einführung eines neuen Films wird

wieder eine bestimmte Temperatur des Präparates in gleicher Weise einreguliert und alsdann eine neue Aufnahme hergestellt.

6. Beispiele für Erhitzungsaufnahmen. Mit dem Röntgenofen wurden bisher Pentaerythrit und Quarz untersucht; von den vorläufigen Ergebnissen seien hier die folgenden mitgeteilt:

Fig. 5. Leeraufnahme. Temperatur 220° C.

In den Fig. 6 bis 8 sind Pulveraufnahmen von Pentaerythrit bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben, über deren Auswertung Herr

Fig. 6.

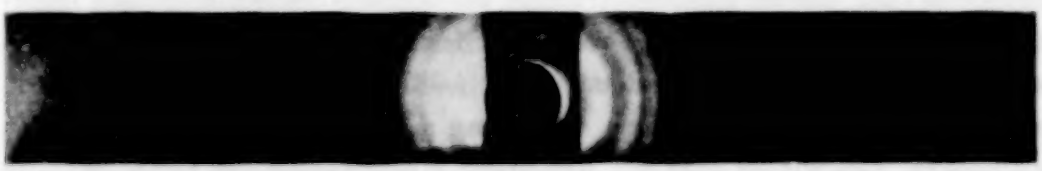


Fig. 7.

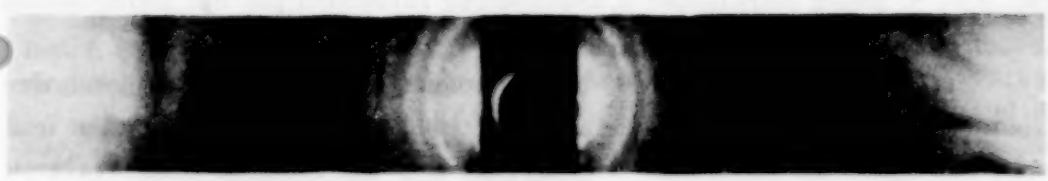


Fig. 8.

Fig. 6 bis 8. Pentaerythrit. Cu-$K\alpha$-Strahlung. Kameradurchmesser 57,2 mm. Temperaturen: 20, 140, 230° C. Belichtungsdauer: 3 h 45 min, 4 h 15 min, 4 h 40 min.

Dr. Ebert an anderer Stelle berichten wird, es handelt sich hierbei um ein sehr reines, durch Sublimation erhaltenes Präparat. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Fig.	Substanz	Strahlung	Kameradurchmesser mm	Temperatur °C	Belichtungsdauer min
6	Pentaerythrit	Cu-Kα	57,2	20	3 h 45 min
7	"	"	57,2	140	4 15
8	"	"	57,2	230	4 40

Fernerhin wurde Quarz bis zu Temperaturen oberhalb des $\beta \rightleftarrows \alpha$-Umwandlungspunktes (575° C) aufgenommen; da diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen werden konnten, wird von der Wiedergabe von Aufnahmen an dieser Stelle abgesehen.

Vorläufige Ergebnisse. Bei den vorliegenden Pentaerythrit- und Quarzaufnahmen ist eine Abnahme der Intensität der Interferenzen mit wachsender Temperatur zu beobachten. Die Belichtungszeiten für die Aufnahmen bei höheren Temperaturen mußten ganz wesentlich verlängert werden, um überhaupt auswertbare Interferenzen zu erhalten.

Auch bei Anwendung langer Belichtungszeiten wurde das Ausfallen höherer Ordnungen mit wachsender Temperatur bei beiden Substanzen beobachtet.

Die nach der Theorie zu erwartende Verbreiterung der Linien mit wachsender Temperatur konnte nicht immer festgestellt werden:

a) Die Pentaerythritaufnahme 7 bei 140° C zeigt gegenüber der Aufnahme 6 (bei Zimmertemperatur) eine deutliche Verbreiterung der Interferenzen. Dagegen erscheinen in der Aufnahme 8 bei 230° C die Reflexe niederer Ordnungen wieder relativ scharf, während die höheren Ordnungen ebenfalls fehlen; eine mögliche Erklärung dieser Erscheinungen ist darin zu suchen, daß wir es hier mit der neuen Modifikation des Pentaerythrits zu tun haben können, die Herr Dr. Ebert kürzlich gefunden hat, und die bei 180° C unter merklicher Wärmetönung reversibel aus der tetragonalen Form entsteht*.

b) Beim β-Quarz wurde bei Zimmertemperatur entsprechend der niederen Symmetrie (trigonal-trapezoedrisch) ein sehr linienreiches und scharfes Spektrum erhalten. Die Aufnahmen bei höheren Temperaturen zeigten übereinstimmend den Ausfall der Reflexionen höherer Ordnungen. Die wenigen noch vorhandenen Interferenzen traten jedoch relativ scharf auf. Eine Verbreiterung der Linien infolge der Wärmebewegung konnte bisher nicht beobachtet werden.

* K. Weissenberg, Das tetraedrische Kohlenstoffatom und die Kristallstruktur des Pentaerythrits. Naturw. **15**, 995, 1927.

7. Zusammenfassung. Es wird eine Kamera für Drehkristall- und Pulveraufnahmen bei höheren Temperaturen beschrieben. Die Heizung dieses „Röntgenofens" wird in der Weise bewirkt, daß ein vertikaler Luft- oder Gasstrom von genau einstellbarer Temperatur im Innern der Kamera erzeugt wird, der das Präparat erhitzt; die Erwärmung der Luft findet durch eine unterhalb des Präparates gelegene Heizspirale statt. Die Heizung kann auch in der Weise bewirkt werden, daß eine Widerstandsspirale das Präparat umgibt und die Erwärmung nunmehr durch direkte Strahlung, verbunden mit der Konvektion durch den aufsteigenden Luftstrom bewirkt wird.

Der Ofen ist so eingerichtet, daß bei einmal eingestelltem Präparat der Film beliebig oft erneuert werden kann. Dadurch ist es möglich, von der gleichen Substanz röntgenographische Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen auf verschiedenen Filmen herzustellen.

Einige orientierende Aufnahmen von Pentaerythrit und Quarz ergaben übereinstimmend eine allgemeine Schwächung der Intensitäten bei gleicher Belichtungsdauer und das Ausfallen höherer Interferenzen mit wachsender Temperatur. Hingegen wurde die nach der Theorie zu erwartende Verbreiterung der Linien nur beim Pentaerythrit beobachtet.

Die Arbeit wurde durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht. Herrn Prof. Dr. W. Eitel, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silikatforschung, und Herrn Dr. G. Sachs vom Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung danke ich für Überlassung der Röntgenapparaturen. Die Pentaerythritpräparate wurden von Herrn Dr. L. Ebert vom Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie zur Verfügung gestellt.

8. Literaturzusammenstellung (nicht im Text erwähnte Arbeiten).

1. F. Wever, Beiträge zur Kenntnis des Eisenkarbides. Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **4**, 67, 1922. Die Atomanordnung des magnetischen und unmagnetischen Nickels. Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **3** (2), 17, 1922.

2. W. M. Pierce, E. A. Anderson, P. van Dyck, An investigation of the alleged allotropy of zinc by X-ray analysis and a redetermination of the zinc lattice. Journ. Frankl. Inst. **200**, 349, 1925.

3. R. W. James, The influence of temperature on the intensity of reflexion of X-rays from rocksalt. Phil. Mag. **49**, 585, 1925. An X-ray study of the heat motions of the atoms in a rocksalt crystal. Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 62, 1927.

4. M. v. Laue, Der Einfluß der Temperatur auf die Röntgenstrahlinterferenzen. Ann. d. Phys. **81**, 877, 1926.

5. H. S. Read, Some effects of temperature on X-ray absorption. Phys. Rev. **28**, 898, 1926.

6. Ivar Waller, Der Einfluß der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien. Ann. d. Phys. **83**, 153, 1927. On the temperature factors of X-ray reflexion for sodium and chlorine in the rocksalt crystal. Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 214, 1927.

7. A. Philipps and L. W. Thelin, An X-ray study of the β-transformation in copper-zinc alloys. Journ. Frankl. Inst. **204**, 359, 1927.

8. F. Skaupy, Über die Carbide des Wolframs und ihre Anwendung. ZS. f. Elektrochem. **33**, 487, 1927.

9. P. P. Ewald, Der Aufbau der festen Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen. Handb. d. Phys. von Geiger u. Scheel, Bd. XXIV, S. 191, 1927.

10. Frhr. von Göler und G. Sachs, Untersuchungen an Kristallen von β-Messing. Naturw. **16**, 412, 1928.

Berlin-Dahlem, März 1928.

Zum Problem einer einheitlichen Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation.

Von **Leopold Infeld** in Warschau.

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Es wird in der vorliegenden Arbeit eine Weltgeometrie entwickelt, die zu einer einheitlichen Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation führen soll. Es werden sodann aus der Theorie sowohl die Gravitationsgleichungen als auch die Maxwellschen Gleichungen gefolgert. Die Theorie weist gleichzeitig auf die eigentliche — von der üblichen abweichende — allgemein kovariante Form der Maxwellschen Gleichungen hin.

Die Einsteinsche allgemeine Relativitätstheorie beschreibt die Welt als eine vierdimensionale Riemannsche Mannigfaltigkeit, d. h. sie postuliert die Existenz der metrischen quadratischen Fundamentalform und setzt die Komponenten des affinen Zusammenhanges den Christoffelschen Symbolen gleich. Die Komponenten Γ^l_{ik} hängen also nur von den Komponenten des metrischen Fundamentaltensors g_{ik} und ihren Ableitungen ab. In der allgemeinen Relativitätstheorie wird das metrische Feld durch physikalische Größen, und zwar durch den Energieimpulstensor bestimmt. Diese Gegenüberstellung von Physik und Geometrie soll in einer einheitlichen Feldtheorie vermieden werden. In einer einheitlichen Theorie von Gravitation und Elektrizität sollen die physikalischen Grundgleichungen (also die Gravitations- und Maxwellschen Gleichungen) Konsequenzen der entwickelten Weltgeometrie bilden. Dies läßt sich nur durch Verallgemeinerung der geometrischen Grundlagen der allgemeinen Relativitätstheorie erreichen. Diese Verallgemeinerung kann durch Vergrößerung der Dimensionszahlen*, durch Annahme einer verallgemeinerten metrischen Form** oder endlich, durch Verallgemeinerung des Begriffes der Komponenten der Parallelverschiebung erzielt werden.

* Kaluza, Zum Unitätsproblem der Physik. Berl. Ber. 1921, S. 966. — A. Einstein, Zu Kaluzas Theorie des Zusammenhanges von Gravitation und Elektrizität. Berl. Ber. 1927, S. 23.

** E. Reichenbächer, Der Elektromagnetismus in der Weltgeometrie. Phys. ZS. **27**, 741, 1926.

Im folgenden wollen wir an der Voraussetzung der vierdimensionalen Welt und der metrischen quadratischen Form festhalten. Dann führt eine einheitliche Feldtheorie notwendig zu einer nichtriemannschen Weltgeometrie. Die Theorien von Weyl*, Eddington**, Einstein*** und endlich die hier zu entwickelnde Theorie suchen verschiedene nichtriemannsche Geometrien zur Lösung des Problems der einheitlichen Feldtheorie heranzuziehen. Die große Verschiedenheit dieser Versuche zeigt auf die Notwendigkeit hin, allgemeine Gesichtspunkte, unter denen die Theorien verglichen werden könnten, zu entwickeln. Dies soll im folgenden versucht werden. Sodann werden in dieser Arbeit die Grundlagen und Konsequenzen der schon früher vorläufig mitgeteilten Theorie**** eingehender besprochen.

Im Anhang sollen die nötigsten Hilfsmittel der nichtriemannschen Geometrie in aller Kürze angegeben werden.

§ 1. Die Γ^l_{ik} als Funktionen der Zustandsgrößen. Die Komponenten des affinen Zusammenhanges Γ^l_{ik}, die den Fundamentalbegriff der nichtriemannschen Geometrien bilden, werden in der Geometrie als ein System von Funktionen definiert, das den entsprechenden Transformationsgleichungen gehorchen soll (vgl. mathematischer Anhang 1). Um feststellen zu können, auf welche Weise der Begriff der Parallelverschiebung in die Weltgeometrie, d. h. in die Physik eingehen könnte, müssen wir daran erinnern, daß alle physikalischen Größen (wie Eddington bemerkt †) durch Manipulationen, deren Resultat sie darstellen, definiert werden müssen. Jede physikalische Größe kann entweder durch Messungen, die zu ihrer Auffindung führen, oder auch als Funktion meßbarer Größen bestimmt werden. Die Komponenten Γ^l_{ik} können also in die physikalische Theorie nur als Funktionen meßbarer Größen eingeführt werden.

In der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie wird die Frage auf folgende Weise gelöst: In einem beliebigen Weltpunkte A können, in

---

* H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., Berlin, Springer, 1923, S. 121 u. 298.

** A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathematischer Behandlung, Berlin, Springer, 1925, S. 317.

*** A. Einstein, Einheitliche Feldtheorie von Gravitation und Elektrizität. Berl. Ber. 1925, S. 414.

**** L. Infeld, Zur Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation. Phys. ZS. **29**, 145, 1928. Les équations de Maxwell, dans la théorie commune à la gravitation et à l'électricité. C. R. **186**, 1280, 1928.

† A. S. Eddington, l. c. S. 4.

einem gegebenen Koordinatensystem, die Komponenten des metrischen Tensors vermittelst Messungen, die mit idealem Maßstab und idealer Uhr auszuführen sind, bestimmt werden *. Soll aber die Möglichkeit der Bestimmnng von g_{ik}-Komponenten auch in einem anderen Weltpunkte B vorliegen, so muß vorausgesetzt werden, daß zwei gleiche, sich im Punkte A befindende, starre Stäbe auch dann gleich bleiben, wenn sie zum Punkte B auf verschiedenen Wegen gelangen. Wären die beiden Stäbe im Weltpunkte B ungleich, so wären auch die aus den Messungen in B erhaltenen Komponenten g_{ik} von der Wahl des Weges, längs dessen der starre Stab von A nach B gebracht wurde, abhängig. Indem die Riemann-Einsteinsche Weltgeometrie die Konstanz der Länge eines starren Stabes postuliert, erhält sie die Komponenten der Parallelverschiebung als Funktionen der durch entsprechende Messungen bestimmten g_{ik} und ihrer Ableitungen:

$$\Gamma^l_{ik} = \frac{1}{2} g^{sl}\left(\frac{\partial g_{is}}{\partial x^k} + \frac{\partial g_{ks}}{\partial x^i} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^s}\right) = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\}. \tag{1}$$

Die in der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie auftretenden g_{ik} sind keine geometrischen, sondern physikalische Größen; sie werden nämlich durch Messungen, die mit physikalischen Instrumenten, und zwar mit starren Maßstäben und idealen Uhren auszuführen sind, erhalten.

In der von Weyl entwickelten nichtriemannschen Geometrie sind die Γ^l_{ik} als Funktionen eines Tensors g_{ik} und Vektors χ_i definiert, d. h.:

$$\Gamma^l_{ik} = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + g^l_i \chi_k + g^l_k \chi_i - g_{ik}\chi^l. \tag{2}$$

Diese Geometrie wird zur Weltgeometrie, wenn die eingeführten g_{ik} und χ_i in dem vorher beschriebenen Sinne als physikalische Größen verstanden werden können. Weyl löst aber diese Frage nicht. Soll g_{ik} nämlich als metrischer Tensor interpretiert werden, dann müßte man dem starren Stabe folgende Eigenschaft zuschreiben: Der Transport des Stabes vom Weltpunkte A nach dem Weltpunkte B ändert seine Länge und die Änderung ist vom Wege, längs dessen der Stab geführt wurde, abhängig. Läßt man aber das Postulat der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie, und zwar der Konstanz der Länge eines starren Stabes fallen, dann ist es auch nicht möglich einem beliebigen Weltpunkte (nach Wahl eines Koordinatensystems und einer Längeneinheit) die Tensorkomponenten g_{ik}

* D. Hilbert, Die Grundlagen der Physik. II. Göttinger Nachr. 1917.

in eindeutiger Weise zuzuordnen. Der Tensor g_{ik} kann also dann nicht mehr als physikalischer Tensor betrachtet werden. In der Verallgemeinerung und Interpretation, die Eddington der Weylschen Theorie gegeben hat, betreffen ihre Postulate nicht das Verhalten der reellen Dinge, d. h. der Stäbe und Uhren. Diese Theorie soll eine graphische Darstellung (oder eine geometrische Interpretation) der physikalischen Beziehungen bilden. Dabei bleibt aber wieder die physikalische Bedeutung des metrischen Tensors und seine Beziehungen zu den Messungen unbestimmt.

Aus dem Obigen geht hervor, daß der Aufbau einer einheitlichen Feldtheorie auf folgende Weise zu vollziehen ist:

1. Zunächst sollen durch Angabe der entsprechenden Messungen physikalische Zustandsgrößen definiert werden, die das metrische und elektromagnetische Feld bestimmen.

2. Es sollen dann aus den Postulaten der Theorie die Komponenten des affinen Zusammenhanges als Funktionen dieser Zustandsgrößen abgeleitet werden.

3. Nachdem die Komponenten Γ^l_{ik} gegeben sind, beginnt der geometrische Aufbau der Theorie. Er besteht darin, daß aus den Komponenten des affinen Zusammenhanges neue Tensoren gebildet werden. Diese Tensoren werden mit entsprechenden physikalischen Größen identifiziert. Die allgemein kovarianten Beziehungen zwischen diesen Tensoren liefern entsprechende Differentialgleichungen, welche im Einklang mit der Erfahrung sein sollen.

Im allgemeinen Falle können die Γ^l_{ik} in der nichtriemannschen Geometrie aus folgenden Gleichungen berechnet werden (vgl. mathematischer Anhang 1)

$$g_{ik/l} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l} - g_{is}\Gamma^s_{kl} - g_{sk}\Gamma^s_{il} = Q_{ikl}, \tag{3}$$

$$J^l_{ik} = \Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki} \tag{4}$$

d. h. sind die in den Indizes i und k symmetrischen Tensoren g_{ik}, Q_{ikl} und der in den Indizes i und k antisymmetrische Tensor J^l_{ik} gegeben, so können aus den Gleichungen (3) und (4) die Γ^l_{ik} bestimmt werden. Neben dem allgemeinen Falle

$$\text{I.}\quad Q_{ikl} \neq 0;\ J^l_{ik} \neq 0$$

sind dann folgende spezielle Fälle möglich:

$$\text{II.}\quad Q_{ikl} \neq 0;\ J^l_{ik} = 0$$

$$\text{III.}\quad Q_{ikl} = 0;\ J^l_{ik} \neq 0$$

$$\text{IV.}\quad Q_{ikl} = 0;\ J^l_{ik} = 0.$$

Wir gehen jetzt zu den Weltgeometrien über, die den vorher angegebenen Geometrien entsprechen, wobei der Tensor g_{ik} als der metrische Fundamentaltensor interpretiert werden soll, d. h. er soll durch dieselben Messungen, wie in der Riemann-Einsteinschen Geometrie bestimmt werden. Soll g_{ik} in dem angegebenen Sinne als eine physikalische Größe betrachtet werden, so muß $Q_{ikl} = 0$ gesetzt werden. Die Voraussetzung $Q_{ikl} \neq 0$ bedeutet dann nämlich, daß die Länge eines Vektors (also im speziellen Falle eines starren Stabes) bei der Parallelverschiebung eine Änderung erfährt, was im Widerspruch mit dem angegebenen physikalischen Sinne der g_{ik} und ihrer Meßbarkeit wäre. Daraus folgt: Die Weltgeometrie, in der die Komponenten des affinen Zusammenhanges Funktionen des metrischen Fundamentaltensors sind, kann nur vom Typus III oder IV sein. Steht man auf dem hier angenommenen Standpunkte betreffs der Einführung der physikalischen Größen und betreffs der Beziehung von Geometrie zur Weltgeometrie (d. h. zur Physik), so muß der Schluß gezogen werden, daß jede Verallgemeinerung der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie (d. h. der Geometrie IV) nicht zur Geometrie II (d. h. zu Eddingtons und Weyls Theorie), sondern zur Weltgeometrie III führen muß.

§ 3. Die Γ_{ik}^{l} unserer Feldtheorie. Der Aufbau der Theorie soll (vgl. § 1) durch Angabe der physikalischen Zustandsgrößen, durch die das Feld bestimmt wird, beginnen. Es liegt hier die Möglichkeit vor, neben dem metrischen Fundamentaltensor entweder das elektromagnetische Potential χ_i (wie bei Weyl) oder die elektromagnetische Feldstärke φ_{ik} zu wählen. Aus den Tatsachen, daß die χ_i nicht durch direkte Messungen zu ermitteln sind, daß sie keine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen, daß sie endlich den Gradienten einer willkürlichen skalaren Funktion enthalten können, muß gefolgert werden, daß die Tensoren g_{ik} und φ_{ik} als physikalische Zustandsgrößen angenommen werden sollen.

Wir bilden jetzt die Ableitungen der Tensoren g_{ik} und φ_{ik}, um aus ihnen die Γ_{ik}^{l} als Funktionen der g_{ik} und φ_{ik} definieren zu können:

$$g_{ik|l} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l} - g_{is}\Gamma_{kl}^{s} - g_{sk}\Gamma_{il}^{s} = Q_{ikl}, \tag{3}$$

$$\varphi_{ik|l} = \frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l} - \varphi_{is}\Gamma_{kl}^{s} - \varphi_{sk}\Gamma_{il}^{s} = S_{ikl}. \tag{5}$$

Aus diesen 40 + 24 Gleichungen könnten die Komponenten Γ^l_{ik} berechnet werden, wenn außer den g_{ik} und φ_{ik} auch Q_{ikl} und S_{ikl} bekannt wären. Aus § 1 folgt, daß die Weltgeometrie nur vom Typus III oder IV sein kann, d. h., daß $Q_{ikl} = 0$ gesetzt werden muß. Sollen die Γ^l_{ik} nur von den Zustandgrößen abhängen, so muß der in den Indizes i und k antisymmetrische Tensor S_{ikl} nur aus den schon eingeführten Größen gebildet werden. Den einfachsten Tensor dieser Art erhält man, wenn man

$$S_{ikl} = J_{ikl} = g_{sl} J^s_{ik} = g_{sl}(\Gamma^s_{ik} - \Gamma^s_{ki}) \tag{6}$$

setzt. Indem man also eine möglichst einfache Verallgemeinerung der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie unter den in § 1 dargelegten Gesichtspunkten sucht, gelangt man zu den Gleichungen

$$g_{ik|l} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l} - g_{is}\Gamma^s_{kl} - g_{sk}\Gamma^s_{il} = 0, \tag{7}$$

$$\varphi_{ik|l} = \frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l} - \varphi_{is}\Gamma^s_{kl} - \varphi_{sk}\Gamma^s_{il} = J_{ikl} = g_{sl}(\Gamma^s_{ik} - \Gamma^s_{ki}), \tag{8}$$

die die Definition der Komponenten Γ^l_{ik} unserer Weltgeometrie bilden.

Aus den Gleichungen (8) geht hervor, daß im Falle der Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes, d. h. wenn $\varphi_{ik} = 0$, die Komponenten des affinen Zusammenhanges symmetrisch sind. Es gelten dann nämlich die Gleichungen

$$J^l_{ik} = 0; \quad \Gamma^l_{ik} = \Gamma^l_{ki}, \tag{9}$$

die zusammen mit (7) darauf hinweisen, daß der Fall der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie vorliegt. Existiert aber das elektromagnetische Feld, dann weicht auch im allgemeinen Falle die Weltgeometrie von der Riemann-Einsteinschen ab. Es soll jetzt eine Voraussetzung gemacht werden, die für die weiteren Ausführungen und Rechnungen wesentlich ist. Sie lautet: Die Abweichungen der Weltgeometrie von der Riemann-Einsteinschen sind selbst bei starken elektromagnetischen Feldern sehr klein. Dies bedeutet folgendes: In den Gleichungen (8) sind die φ_{ik} in entsprechenden natürlichen Einheiten ausgedrückt. Die φ_{ik} haben nämlich dieselben Dimensionen wie g_{ik}, während die Γ^l_{ik} dimensionslose Funktionen sind. Drückt man die elektromagnetische Feldstärke $\overline{\varphi_{ik}}$ in den praktischen Einheiten aus, dann erhält man statt (8) die Gleichungen

$$\alpha\left(\frac{\partial \overline{\varphi_{ik}}}{\partial x^l} - \overline{\varphi_{is}}\Gamma^s_{kl} - \overline{\varphi_{sk}}\Gamma^s_{il}\right) = J_{ikl}. \tag{10}$$

Unsere Voraussetzung besagt, daß der Koeffizient α, also auch die Komponenten J_{ikl}, die die Abweichung von der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie bestimmen, sehr klein sind. In den folgenden Rechnungen sollen Glieder, die α in zweiter und höheren Potenzen enthalten würden, weggelassen werden. Bleibt man bei den natürlichen Einheiten für die elektromagnetische Feldstärke (was im folgenden geschehen soll), so besagt diese Voraussetzung, daß alle Ausdrücke, die Quadrate, Produkte (oder höhere Potenzen) von φ_{ik} und $\frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l}$ enthalten, vernachlässigt werden können.

Es lassen sich jetzt leicht aus den Gleichungen (7) und (8) in der eben beschriebenen Annäherung die Γ^l_{ik} explizite berechnen. Man erhält zunächst aus (7)

$$\Gamma^l_{ik} = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2}(J^l_{i\,.\,k} + J^l_{k\,.\,i} + J^l_{ik}), \tag{11}$$

oder auch

$$\Gamma^l_{ik} = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2}(\varphi^l_{i|k} + \varphi^l_{k|i} + \varphi_{ik|s}\,g^{sl}). \tag{12}$$

Man ersieht aber, daß die Differenz zwischen der Differentiation der φ_{ik} in bezug auf Γ^l_{ik} und derjenigen in bezug auf $\left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\}$ nur solche Ausdrücke enthält, die nach unserer Voraussetzung vernachlässigt werden können, d. h. man kann

$$\varphi_{ik|l} = \varphi_{ik;\,l} = \frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l} - \varphi_{is}\left\{ \begin{matrix} s \\ k\,l \end{matrix} \right\} - \varphi_{sk}\left\{ \begin{matrix} s \\ i\,l \end{matrix} \right\} \tag{13}$$

annehmen (vgl. mathematischer Anhang 2). Daraus folgt, daß die Komponenten des affinen Zusammenhanges unserer Weltgeometrie als Funktionen der g_{ik} und φ_{ik} ausgedrückt folgende Gestalt haben:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma^l_{ik} &= \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + \frac{1}{2}(\varphi^l_{i;\,k} + \varphi^l_{k;\,i} + \varphi_{ik;\,s}\,g^{sl}) \\ &= \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + \alpha\, M^l_{ik}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wenn $\alpha\, M^l_{ik}$ durch die Gleichung

$$\alpha\, M^l_{ik} = \frac{1}{2}(\varphi^l_{i;\,k} + \varphi^l_{k;\,i} + \varphi_{ik;\,s}\,g^{sl}) \tag{15}$$

definiert ist.

§ 3. Die Differentialgleichungen der Theorie. Die aus den Komponenten Γ^i_{ik} zu bildenden Tensoren sollen jetzt mit entsprechenden physikalischen Größen identifiziert werden.

1. Aus dem Tensor J^l_{ik} kann man durch Verjüngung den Vektor

$$J^k_{ik} = J_i = \Gamma^k_{ik} - \Gamma^k_{kl} \tag{16}$$

bilden. Dieser soll mit dem Viererstromvektor identifiziert werden. Dann folgt aus (14) und (16)

$$\sqrt{-g}\, J^k = \frac{\partial \sqrt{-g}\, \varphi^{ks}}{\partial x^s}, \tag{17}$$

also das erste Maxwellsche Gleichungssystem.

2. Aus dem Krümmungstensor

$$K^i_{jkl} = \frac{\partial \Gamma^i_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial \Gamma^i_{jk}}{\partial x^l} + \Gamma^s_{jl}\Gamma^i_{sk} - \Gamma^s_{jk}\Gamma^i_{sl} \tag{18}$$

können durch Verjüngung die Tensoren $B_{kl} = K^s_{skl}$ und $K_{jk} = K^s_{jks}$ gebildet werden. Durch Ausrechnung, sogar ohne jede Annäherung, d. h. auf Grund der Gleichung (11) überzeugt man sich, daß der Tensor

$$B_{kl} = K^s_{skl} = \frac{\partial \Gamma^s_{sl}}{\partial x^k} - \frac{\partial \Gamma^s_{sk}}{\partial x^l} \tag{19}$$

hier, so wie in der Riemannschen Geometrie, identisch verschwindet. Dies bedeutet (vgl. mathematischer Anhang 3), daß n unabhängige Vektoren längs einer geschlossenen Kurve ohne Volumenänderung parallel verschoben werden können.

3. In der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie spielt der Krümmungstensor $R_{jk} = R^s_{jks}$ eine fundamentale Rolle. Die Differentialgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie lauten nämlich im Falle der Existenz eines elektromagnetischen Feldes:

$$\frac{\partial \Gamma^s_{js}}{\partial x^k} - \frac{\partial \Gamma^s_{jk}}{\partial x^s} + \Gamma^h_{js}\Gamma^s_{hk} - \Gamma^h_{jk}\Gamma^s_{hs} = -\beta T_{jk}. \tag{20}$$

Hier ist β ein konstanter Faktor und die T_{jk} sind die Energieimpulskomponenten des elektromagnetischen Feldes, d. h.

$$T_{jk} = -\varphi^{sh}\varphi_{jh}g_{sk} + \frac{1}{4}g_{jk}\varphi^{sh}\varphi_{sh}, \tag{21}$$

wobei in (20) statt Γ^l_{ik} die Christoffelschen Symbolen eingesetzt werden sollen. Dieselbe Gleichung (20) soll auch die Grundgleichung der hier dargelegten Theorie bilden. Für die in (20) auftretenden Komponenten Γ^l_{ik} sind dann die entsprechenden Funktionen unserer Weltgeometrie einzusetzen, und zwar die Funktionen (14). Die Gleichungen der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie werden dann durch die Existenz des Störungsgliedes αM^l_{ik} in (14) modifiziert. Setzt man in die Gleichung

$$K_{jk} = R_{jk} + \alpha M^s_{js;\,k} - \alpha M^s_{jk;\,s} = -\beta T_{jk} \tag{22}$$

[vgl. mathematischer Anhang Gleichung (55)] die entsprechenden Funktionen der Zustandsgrößen ein und berücksichtigt man bei der Rechnung die Gleichung (56), so erhält man, indem man den Tensor K_{jk} in den symmetrischen und antisymmetrischen Teil spaltet,

$$R_{jk} + \frac{1}{2}(\varphi^h_j R_{hk} + \varphi^h_k R_{hj}) = -\beta T_{jk}, \tag{23}$$

$$g^{hs}\varphi_{jk;\,hs} + J_{k;\,j} - J_{j;\,k} = 0. \tag{24}$$

Wir wollen uns zunächst mit der ersten dieser Gleichungen befassen. Indem man die zehn Gleichungen (23) in bezug auf R_{jk} auflöst, erhält man

$$R_{jk} = -\beta T_{jk}, \tag{25}$$

wie man sich unmittelbar durch Einsetzen von (25) in (23) überzeugt. Die Gleichungen (23) sind also mit den entsprechenden Gleichungen der Riemann-Einsteinschen Weltgeometrie identisch. In bezug auf das metrische Feld liefert uns die hier entwickelte Theorie keine neuen Gesichtspunkte, wohl aber für das elektromagnetische Feld, wie aus der Diskussion von (24) in § 4 gefolgert wird. Zu der Gleichung (25) mögen folgende Bemerkungen hinzugefügt werden: Aus dieser Gleichung folgt, wie Einstein bewiesen hat, das Bewegungsgesetz der Elementarteilchen*. Faßt man nämlich die Elementarteilchen als singuläre Punkte auf, so kann man aus den Feldgleichungen (25) schließen, daß das Bewegungsgesetz der Singularitäten mit den Bewegungsgleichungen des Elektrons:

$$\varrho\left(\frac{d^2x^i}{ds^2} + \left\{\begin{matrix} i \\ kl \end{matrix}\right\}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds}\right) = \varphi^i_k J^k \tag{26}$$

identisch ist.

---

* A. Einstein und I. Grommer, Allgemeine Relativitätstheorie und Bewegungsgesetz. Berl. Ber. 1927, S. 2; A. Einstein, Allgemeine Relativitätstheorie und Bewegungsgesetz, ebenda S. 235.

§ 4. Über die allgemein kovariante Form der Maxwellschen Gleichungen. Die Maxwellschen Gleichungen, die in der speziellen Relativitätstheorie die Form

$$\frac{\partial \varphi^{ks}}{\partial x^s} = J^k, \tag{27}$$

$$\frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial \varphi_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial \varphi_{li}}{\partial x^k} = 0 \tag{28}$$

haben, werden durch die allgemeine Relativitätstheorie in die folgende Form gebracht:

$$\frac{\partial \sqrt{-g}\,\varphi^{ks}}{\partial x^s} = J^k \sqrt{-g}, \tag{17}$$

$$\frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial \varphi_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial \varphi_{li}}{\partial x^k} = 0. \tag{28}$$

Wurden die Maxwellschen Gleichungen durch den Übergang von der Form (27), (28) zur Form (17), (28) richtig verallgemeinert? Ich glaube, daß, trotzdem die Gleichungen (17) und (28) die allgemein kovariante Form haben und trotzdem sie im Falle $g_{ik} = \delta_{ik}$ (δ_{ik} sind die Werte, die g_{ik} in der speziellen Relativitätstheorie haben), die frühere Form annehmen, die Frage verneinend zu beantworten ist. Dafür sind folgende Gründe vorhanden: Aus den Gleichungen (28) erhält man durch Differentiation, indem man (17) und (56) berücksichtigt*,

$$g^{hs}\varphi_{jk;\,hs} + J_{k;\,j} - J_{j;\,k} + 2R_{jkhs}\varphi^{hs} + \varphi^s_k R_{sj} - \varphi^s_j R_{sk} = 0. \tag{29}$$

Im Falle stromloser Felder, d. h. für $J_k = 0$, geht diese Gleichung in

$$g^{hs}\varphi_{jk;\,hs} + 2R_{jkhs}\varphi^{hs} + \varphi^s_k R_{sj} - \varphi^s_j R_{sk} = 0 \tag{30}$$

über. Es ist infolge der Existenz der Zusatzglieder, welche die Riemannschen Krümmungstensoren enthalten, im allgemeinen Falle nicht möglich, diese Gleichung in einem beliebigen Weltpunkt auf die Form einer Wellengleichung, d. h. auf die Form

$$\frac{\partial^2 \varphi_{jk}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{jk}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{jk}}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \varphi_{jk}}{\partial t^2} = 0 \tag{31}$$

zu bringen. Dieser Einwand, daß aus den Gleichungen (17) und (28) nicht auf die Gültigkeit der Wellengleichung in einem lokalen System

* A. S. Eddington, l. c. S. 261.

geschlossen werden kann, scheint besonders schwerwiegend, wenn zugleich folgendes beachtet wird: Die Gesetze der Lichtausbreitung, die ihren Ausdruck in der Wellengleichung finden, spielen in der speziellen Relativitätstheorie eine fundamentale Rolle. Auf diese Gesetze stützt sich die Möglichkeit der Konstruktion einer idealen Lichtuhr*, mittels welcher die Zeitmessungen in der speziellen Relativitätstheorie ausgeführt werden. Nach dem Äquivalenzprinzip müßte die Wellengleichung auch in der allgemeinen Relativitätstheorie lokal in den entsprechenden lokalen Systemen gelten. In diesen lokalen Systemen werden nämlich nach der allgemeinen Relativitätstheorie mittels idealer Stäbe und idealer Uhren Messungen ausgeführt, die z. B. zur Bestimmung der Tensorkomponenten g_{ik} führen. Soll die Existenz der idealen Meßinstrumente in diesen lokalen Systemen gesichert sein, so müssen die in den Inertialsystemen der speziellen Relativitätstheorie geltenden Gesetze der Lichtausbreitung auch in der allgemeinen Relativitätstheorie mindestens lokal gelten.

Jetzt wollen wir zur Diskussion der Gleichungen übergehen, die aus der hier dargelegten Theorie gefolgert wurden. Es sind die Gleichungen (24) und (17). Setzt man auch hier $J_k = 0$, so erhält man aus (24)

$$g^{hs}\varphi_{jk;\,hs} = 0. \tag{32}$$

Aus der Form dieser Gleichung geht hervor, daß es möglich ist, durch eine Koordinatentransformation in der Umgebung eines beliebigen Weltpunktes die Gleichung (32) in die Form (31) der Wellengleichung zu bringen. Jede Koordinatentransformation, die bewirkt, daß in einem Weltpunkt die Relation

$$g_{ik} = \delta_{ik}; \quad \frac{\partial g_{ik}}{\partial x^l} = 0; \quad g^{hs}\frac{\partial}{\partial x^s}\begin{Bmatrix} k \\ i\,h \end{Bmatrix} = 0 \tag{33}$$

gilt, bringt die Gleichung (32) [wie man sich leicht überzeugt, indem man (32) entwickelt] in die Form der Wellengleichung. Durch eine entsprechende Transformation kann man stets die Gültigkeit von (33) lokal erreichen**

Es soll jetzt der spezielle Fall $g_{ik} = \delta_{ik}$ angenommen werden. Dann erhält man aus Gleichung (17) die Gleichung (27) und aus der Gleichung (24) die Gleichung:

$$\delta^{hs}\frac{\partial^2 \varphi_{jk}}{\partial x^h \partial x^s} + \frac{\partial J_k}{\partial x^j} - \frac{\partial J_j}{\partial x^k} = 0. \tag{34}$$

* C. Caratheodory, Zur Axiomatik der speziellen Relativitätstheorie, Berl. Ber., 1924, S. 12.

** A. S. Eddington, l. c. S. 261.

Die Gleichungen (27) und (34) sind vom Standpunkte der Physik mit den Gleichungen (27) und (28) identisch. In der Tat überzeugt man sich sofort, daß die Lösungen der Gleichungen (27) und (28) zugleich Lösungen der Gleichungen (27) und (34) sind. Man kann in dem Falle, in dem es möglich ist, die Gültigkeit der speziellen Relativitätstheorie vorauszusetzen, Lösungen unserer Gleichungen erhalten, indem man die Lösungen der Gleichungen (27) und (28) findet.

Die hier entwickelte Theorie weist auf die allgemein kovariante Form der Maxwellschen Gleichungen hin, die von der gewohnten Form abweicht. Die Gleichungen (24) und (17), die (wie selbstverständlich alle unsere Gleichungen) eine allgemein kovariante Form haben, können in dem Falle, in dem stromlose Felder vorliegen, in einem lokalen System in die Form der Wellengleichung gebracht werden und liefern uns, wenn die Gültigkeit der speziellen Relativitätstheorie vorausgesetzt werden kann, Gleichungen, deren physikalischer Inhalt mit den bekannten Maxwellschen Gleichungen identisch ist. Das Maxwellsche Gleichungssystem ist im allgemeinen Falle von zweiter Ordnung und kann nur, wenn der Fall der euklidischen Welt vorliegt, auf ein Gleichungssystem erster Ordnung reduziert werden.

Mathematischer Anhang*.

1. Die Komponenten der Parallelverschiebung. Die Komponenten Γ^l_{ik} des affinen Zusammenhanges werden in einem n-dimensionalen Kontinuum als ein System von n Funktionen definiert, dessen Transformationsgleichungen bei dem Übergange zu einem gestrichenen System lauten:

$$\frac{\partial^2 x^i}{\partial x'^\alpha \partial x'^\beta} + \Gamma^i_{jk} \frac{\partial x^j}{\partial x'^\alpha} \cdot \frac{\partial x^k}{\partial x'^\beta} = \Gamma'^\gamma_{\alpha\beta} \frac{\partial x^i}{\partial x'^\gamma}. \tag{35}$$

Symmetrie der Γ^l_{ik} wird nicht vorausgesetzt. Die Komponenten Γ^l_{ik} erlauben uns aus den gegebenen Tensoren durch Differentiation Tensoren höheren Ranges zu bilden. Z. B. erhält man

$$\lambda_{ij|k} = \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial x^k} - \lambda_{is}\Gamma^s_{jk} - \lambda_{sj}\Gamma^s_{ik} \tag{36}$$

$$S^k_{ij|l} = \frac{\partial S^k_{ij}}{\partial x^l} + S^s_{ij}\Gamma^k_{sl} - S^k_{sj}\Gamma^s_{il} - S^k_{is}\Gamma^s_{jl}, \tag{37}$$

* Vgl. L. P. Eisenhardt, Non-Riemannian Geometry. Amer. Math. Soc. Publications 8, 1927: J. A. Schouten, Der Ricci-Kalkül. Berlin, Springer, 1925.

wenn durch $\lambda_{ij|k}$, bzw. $S^k_{ij|l}$, die kovariante Ableitung von λ_{ij}, bzw. S^k_{ij}, in bezug auf die gegebenen Komponenten Γ^l_{ik} bezeichnet werden.

Wir wollen nun die Komponenten Γ^l_{ik} in den symmetrischen Teil $\frac{1}{2}L^l_{ik}$ und in den antisymmetrischen $\frac{1}{2}J^l_{ik}$ spalten:

$$\tfrac{1}{2}(\Gamma^l_{ik} + \Gamma^l_{ki}) = \tfrac{1}{2}L^l_{ik}, \tag{38}$$

$$\tfrac{1}{2}(\Gamma^l_{ik} - \Gamma^l_{ki}) = \tfrac{1}{2}J^l_{ik}. \tag{39}$$

Aus den Transformationsgleichungen (35) kann sogleich gefolgert werden, daß J^l_{ik}, d. h. der antisymmetrische Teil von Γ^l_{ik} ein Tensor ist.

Es soll hier der (für die Physik wichtige Fall) besprochen werden, nach welchem die Komponenten Γ^l_{ik} als Funktionen gegebener Tensorkomponenten bestimmt werden sollen. Es seien z. B. die Komponenten g_{ij} eines beliebigen symmetrischen Tensors und die Komponenten Q_{ijk} seiner kovarianten (in den Indizes i und j symmetrischen) Ableitungen gegeben. Wir haben dann $\frac{n^2(n+1)}{2}$ Gleichungen

$$g_{ij|k} = \frac{\partial g_{ij}}{\partial x^k} - g_{is}\Gamma^s_{jk} - g_{sj}\Gamma^s_{ik} = Q_{ijk}. \tag{40}$$

Wenn außer den Tensorkomponenten g_{ij}, Q_{ijk} noch die Tensorkomponenten J^l_{ik} gegeben sind, so bestimmen im allgemeinen Falle die $\frac{n^2(n+1)}{2}$ Gleichungen (40) zusammen mit den $\frac{n^2(n-1)}{2}$ Gleichungen (39) die n^3 Komponenten des affinen Zusammenhangs. Die Auflösung der Gleichungen (40) und (39) erhält man, wenn das Herauf- und Herunterziehen der Indizes vermittelst des Tensors g_{ij} definiert wird,

$$\Gamma^l_{ik} = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + M^l_{ik}, \tag{41}$$

wo der Tensor M^l_{ik} durch die folgende Gleichung definiert wird:

$$M^l_{ik} = \tfrac{1}{2}(Q^l_{.ik} + Q^l_{.ki} - Q^l_{ik} + J^l_{i.k} + J^l_{k.i} + J^l_{ik}). \tag{42}$$

2. Die Bildung neuer Tensoren durch Differentiation. Man überzeugt sich leicht, daß sowohl die Komponenten Γ^l_{ik} wie auch

die L^l_{ik}, wie endlich auch die Christoffelschen Symbole $\left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\}$ sich auf dieselbe Weise, und zwar gemäß (35) transformieren. Dies folgt sofort aus der Gleichung

$$\Gamma^l_{ik} = \tfrac{1}{2} L^l_{ik} + \tfrac{1}{2} J^l_{ik} = \left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\} + M^l_{ik}, \qquad (43)$$

in welcher die J^l_{ik} und M^l_{ik} Tensorkomponenten sind.

In § 1 des Anhangs wurde die Bildung neuer Tensoren durch Differentiation in bezug auf die Γ^l_{ik} besprochen. Wenn aber L^l_{ik} und $\left\{ \begin{matrix} l \\ i\,k \end{matrix} \right\}$ denselben Transformationsgleichungen wie die Γ^l_{ik} gehorchen, so kann z. B. aus einem Tensor S^k_{ij} ein neuer Tensor $S^k_{ij,\,l}$ durch Differentiation in bezug auf L^l_{ik} und ein neuer Tensor $S^k_{ij;\,l}$ durch Differentiation in bezug auf die Christoffelschen Symbole gebildet werden.

$$S^k_{ij,\,l} = \frac{\partial S^k_{ij}}{\partial x^l} + S^a_{ij} L^k_{al} - S^k_{ia} L^a_{jl} - S^k_{aj} L^a_{il}, \qquad (44)$$

$$S^k_{ij;\,l} = \frac{\partial S^k_{ij}}{\partial x^l} + S^a_{ij} \left\{ \begin{matrix} k \\ s\,l \end{matrix} \right\} - S^k_{ia} \left\{ \begin{matrix} s \\ j\,l \end{matrix} \right\} - S^k_{aj} \left\{ \begin{matrix} s \\ i\,l \end{matrix} \right\}. \qquad (45)$$

3. Die Krümmungstensoren. Die Kenntnis der Komponenten des affinen Zusammenhangs erlaubt die Gleichheit zweier Tensoren in benachbarten Punkten zu definieren. Die zwei Vektoren A^i im Punkte $P(x^i)$ und $A^i + dA^i$ im Punkte $P'(x^i + dx^i)$ sind einander gleich, wenn die Gleichung

$$dA^i = -\Gamma^i_{lk}\, dx^l A^k \qquad (46)$$

besteht. Diese Relation definiert die Gleichheit zweier Vektoren in den benachbarten Punkten, oder (anders ausgedrückt) die Parallelverschiebung eines Vektors vom Punkte P zum Punkte P'.

Es sei im Punkte P ein Vektor A^i, der längs eines (unendlich kleinen) geschlossenen Weges parallel zu sich selbst verschoben wird. Man berechnet ähnlich wie in der Riemannschen Geometrie, daß die Differenz der $(\Delta A^i)_P$ zwischen den Komponenten des nach P zurückgekehrten und von P ausgehenden Vektors gleich ist:

$$(\Delta A^i)_P = -\tfrac{1}{2} K^i_{jkl} A^j\, dS^{kl}. \qquad (47)$$

Hier ist dS^{kl} das von der Kurve, längs deren der Vektor A^i parallel verschoben wurde, aufgespannte Flächenelement und K^i_{jkl} ist der Krümmungstensor

$$K^i_{jkl} = \frac{\partial \Gamma^i_{jl}}{\partial x^k} - \frac{\partial \Gamma^i_{jk}}{\partial x^l} + \Gamma^h_{jl}\,\Gamma^i_{hk} - \Gamma^h_{jk}\,\Gamma^i_{hl}. \tag{48}$$

Setzt man in die letzte Gleichung statt Γ^l_{ik} die Werte (41) ein, so erhält man

$$K^i_{jkl} = \frac{\partial}{\partial x^k}\left\{\begin{matrix} i \\ j\,l \end{matrix}\right\} - \frac{\partial}{\partial x^l}\left\{\begin{matrix} i \\ j\,k \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} h \\ j\,l \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} i \\ h\,k \end{matrix}\right\} - \left\{\begin{matrix} h \\ j\,k \end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix} i \\ h\,l \end{matrix}\right\}$$
$$+ M^i_{jl;\,k} - M^i_{jk;\,l} + M^h_{jl}\,M^i_{hk} - M^h_{jk}\,M^i_{hl} \tag{49}$$

oder

$$K^i_{jkl} = R^i_{jkl} + M^i_{jl;\,k} - M^i_{jk;\,l} + M^h_{jl}\,M^i_{hk} - M^h_{jk}\,M^i_{hl}, \tag{50}$$

wenn durch R^i_{jkl} der Riemannsche Krümmungstensor bezeichnet wird.

Aus dem Tensor K^i_{jkl} können durch Verjüngung folgende neue Tensoren gebildet werden:

1. $$M^i_{ikl} = B_{kl} = \frac{\partial \Gamma^h_{hl}}{\partial x^k} - \frac{\partial \Gamma^h_{hk}}{\partial x^l}. \tag{51}$$

Da aber

$$\frac{\partial}{\partial x^k}\left\{\begin{matrix} h \\ h\,l \end{matrix}\right\} = \frac{\partial}{\partial x^l}\left\{\begin{matrix} i \\ h\,k \end{matrix}\right\} = \frac{\partial^2 \log \sqrt{-g}}{\partial x^k\,\partial x^l}, \tag{52}$$

so kann aus der Gleichung (51) gefolgert werden:

$$B_{kl} = \frac{\partial M^s_{sl}}{\partial x^k} - \frac{\partial M^s_{sk}}{\partial x^l}. \tag{53}$$

Die geometrische Interpretation des Tensors B_{kl} wird aus folgender Betrachtung klar: Es seien n voneinander unabhängige Vektoren gegeben. $A^i_{(\alpha)}$ soll die $i\,(1 \ldots n)$ Komponente des $\alpha\,(1 \ldots n)$-Vektors bedeuten. Werden diese Vektoren längs einer geschlossenen Kurve parallel herumgeführt und bedeutet $\Delta\left|A^i_{(\alpha)}\right|$ die Änderung, die bei der Herumführung die Determinante $\left|A^i_{(\alpha)}\right|$ erfährt, so erhält man

$$\Delta\left|A^i_{(\alpha)}\right| = -\left|A^i_{(\alpha)}\right| B_{kl}\,dS^{kl}. \tag{54}$$

2. Der Tensor $K^i_{jkl} = K_{jk}$ spielt in den Anwendungen der Riemannschen und nichtriemannschen Geometrie auf die Relativitätstheorie eine fundamentale Rolle. Aus (50) folgt:

$$K_{jk} = R_{jk} + M^s_{js;k} - M^s_{jk;s} + M^s_{jl} M^l_{sk} - M^s_{jk} M^l_{sl}, \tag{55}$$

wo

$$R_{jk} = R^l_{jkl}.$$

Zum Schlusse möge noch an die bekannte Formel der Riemannschen Geometrie erinnert werden:

$$a_{ij;kl} - a_{ij;lk} = a_{hj} R^h_{ikl} + a_{ih} R^h_{jkl}. \tag{56}$$

Institut für theoretische Mechanik an der Universität Warschau.

Über das Auftreten von Eigenschwingungen bei erzwungenen Bewegungen eines linearen harmonischen Oszillators*.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

(Eingegangen am 6. Juni 1928.)

Wird ein zuvor in Ruhe befindlicher linearer harmonischer Oszillator von einem bestimmten Zeitpunkt ab dem Einfluß einer Störungskraft $K(t)$ ausgesetzt, die eine stückweise analytische Funktion der Zeit t darstellt, so werden an jeder Stelle, an der zwei analytische Stücke von $K(t)$ aneinandergesetzt sind, gedämpfte Eigenschwingungen des Oszillators angefacht. Es wird eine Lösung der Schwingungsgleichung angegeben, die diese Tatsache explizit zum Ausdruck bringt, wobei sich dann zugleich der analytische Zusammenhang zwischen der „erzwungenen Schwingung" und der Störungsfunktion $K(t)$ ergibt.

1. Problemstellung. Ein für $t < 0$ in Ruhe befindlicher linearer harmonischer Oszillator werde, im Zeitpunkt $t = 0$ beginnend, der Einwirkung einer äußeren Kraft $K(t)$ unterworfen. Die Elongation $x(t)$ des Oszillators muß alsdann für $t \geqq 0$ der linearen Differentialgleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = K(t) \qquad (1, 1)$$

und der Anfangsbedingung

$$x(0) = x'(0) = 0 \qquad (1, 11)$$

genügen, wobei

$$\omega^2 = \frac{c}{m} - \frac{p^2}{4m^2} > 0 \qquad (1, 12)$$

gelten soll. Wird die Störungsfunktion $K(t)$ als absolut integrabel vorausgesetzt, so ist die Lösung des Problems durch den Ansatz

$$x(t) = \frac{1}{m\omega} \cdot \int_0^t e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \cdot \sin \omega (t-s) \cdot K(s)\, ds \qquad (1, 2)$$

gegeben. Ist $K(t)$ mit der Periode 2τ periodisch, und setzt man

$$K(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i\mu t}$$

mit

$$c_\mu = \frac{1}{2\tau} \cdot \int_0^{2\tau} K(s) e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu s}\, ds,$$

---

* Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung dreier früherer Mitteilungen (ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926; **42**, 43, 1927; **44**, 113, 1927), die im folgenden der Reihe nach mit I, II bzw. III bezeichnet werden.

so geht (1, 2) in

$$x(t) = e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t)\} + \sum_{u=-\infty}^{+\infty} d_u \cdot c_u \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i u (t-\psi_u)} \quad (1, 3)$$

über, wobei

$$C_1 = -\sum_{u=-\infty}^{+\infty} d_u \cdot c_u \cdot e^{-\frac{\pi}{\tau} i u \psi_u},$$

$$C_2 = -\frac{p}{2 m \omega} \cdot \sum_{u=-\infty}^{+\infty} d_u \cdot c_u \cdot e^{-\frac{\pi}{\tau} i u \psi_u} - \frac{\pi i}{\omega \tau} \cdot \sum_{u=-\infty}^{+\infty} \mu \cdot d_u \cdot c_u \cdot e^{-\frac{\pi}{\tau} i u \psi_u}$$

sowie

$$d_u^2 = \frac{1}{\left(c - m \frac{\pi^2}{\tau^2} \mu^2\right)^2 + p^2 \cdot \frac{\pi^2}{\tau^2} \cdot \mu^2}$$

und

$$\frac{\pi}{\tau} \mu \psi_u = \operatorname{arctg} \frac{p \cdot \frac{\pi}{\tau} \cdot \mu}{c - m \frac{\pi^2}{\tau^2} \mu^2}$$

zu setzen ist. Da die auf der rechten Seite von (1, 3) auftretende Funktion

$$\varphi(t) = \sum_{u=-\infty}^{+\infty} d_u \cdot c_u \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i u (t-\psi_u)}, \quad (1, 31)$$

die sich übrigens auch in der Form

$$\varphi(t) = \frac{1}{m \omega} \cdot \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \cdot \sin \omega (t-s) \cdot K(s)\, ds \quad (1, 32)$$

schreiben läßt, genau wie $K(t)$ mit der Periode 2τ periodisch ist, so pflegt man im allgemeinen den durch $\varphi(t)$ beschriebenen Anteil des zeitlichen Elongationsverlaufs als die der Störungsfunktion $K(t)$ entsprechende erzwungene Schwingung des Oszillators zu bezeichnen, und das in (1, 3) steckende Ergebnis wird dann dahin zum Ausdruck gebracht, daß ein schwingungsfähiges System unter dem Einfluß einer periodischen Störung eine von einer gedämpften Eigenschwingung überlagerte erzwungene Schwingung ausführt. Diese Ausdrucksweise muß — und hat es auch wiederholt getan — den Anschein erwecken, als ob nach hinreichend langer Zeit (d. h. also für sehr große Werte von $t > 0$) jede erzwungene Bewegung eines Oszillators praktisch frei von Eigenschwingungen bliebe — eine Ansicht, die jedoch durchaus unzutreffend ist (vgl. II). Infolgedessen habe ich vorgeschlagen (III), unter der der Störungsfunktion $K(t)$ entsprechenden erzwungenen Schwingung des Oszillators nicht den durch (1, 31) bzw. (1, 32) gegebenen stationären Bewegungszustand zu

verstehen, sondern diejenige Bewegung, die aus jenem stationären Zustand durch Abtrennung von sämtlichen darin noch enthaltenen Eigenschwingungen des Oszillators hervorgeht. Die in dieser Weise modifizierte Definition des Begriffs der erzwungenen Schwingung befindet sich mit der in der Praxis vertretenen Auffassung des Tatbestandes in voller Übereinstimmung. Um sie jedoch handhabbar zu gestalten, muß die Lösung des eingangs formulierten Problems durch einen Ansatz gegeben werden, in dem sämtliche Eigenschwingungen des Oszillators, die durch die Störungskraft $K(t)$ angefacht werden, in expliziter Form zur Darstellung gelangen, womit sich dann zugleich der analytische Zusammenhang zwischen der erzwungenen Schwingung (in der von uns vorgeschlagenen Deutung dieses Begriffs) und der Störungsfunktion $K(t)$ ergeben muß. Die Möglichkeit hierzu bietet die bereits von R. Weyrich* hervorgehobene Tatsache, daß für den Fall einer stückweise analytischen Störungsfunktion $K(t)$ die Eigenschwingungen des Oszillators an jeder Stelle, an der zwei analytische Stücke von $K(t)$ aneinandergesetzt sind, stets neu angeregt werden.

2. Hilfssätze. Sei $F(z)$ eine analytische Funktion der komplexen Variablen z, die lediglich isolierte Pole mit Realteilen kleiner als $a > 0$ besitzt, und für die

$$\lim_{z \to \infty} |F(z)| = M$$

gilt. Sei ferner z_0 eine Zahl, deren Realteil gleichfalls kleiner als a ist. Ist dann der Hauptteil der Funktion $\dfrac{F(z)}{z - z_0}$ für den s_σ-fachen Pol z_σ ($\sigma = 0, 1, 2, \ldots$) durch

$$\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} \frac{A_\lambda^{(\sigma)}}{(z - z_\sigma)^\lambda}$$

gegeben, so gilt

$$\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz} \cdot F(z)}{z - z_0}\, dz = \left\{ \begin{array}{l} 2\pi i \cdot \sum_{\sigma} \sum_{\lambda=1}^{s_\sigma} e^{t z_\sigma} \cdot A_\lambda^{(\sigma)} \cdot \dfrac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!}, \text{ falls } t > 0, \\ 0, \text{ falls } t < 0, \end{array} \right\} \quad (2,\ 1)$$

woraus insbesondere

$$\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z}\, dz = \left\{ \begin{array}{ll} 2\pi i, & \text{falls } t > 0, \\ 0, & \text{falls } t < 0 \end{array} \right\} \quad (2,\ 11)$$

* R. Weyrich, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. zu Marburg 1925, S. 155 (vgl. insbesondere S. 198 ff.).

folgt. Der Beweis dieses Satzes ist bereits in einer früheren Arbeit (II, S. 476 ff.) erbracht worden.

Um ein partikuläres Integral der Differentialgleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = e^{zt} \cdot \frac{(t-t_0)^\nu}{\nu!}$$

(mit festem z und festem t_0) zu ermitteln, setzen wir

$$x(t) = e^{zt} \cdot \sum_{\mu=0}^{\nu} A_\mu(z) \cdot \frac{(t-t_0)^{\nu-\mu}}{(\nu-\mu)!}, \tag{2, 2}$$

so daß die Beziehung

$$(m z^2 + p z + c) \cdot \sum_{\mu=0}^{\nu} A_\mu(z) \cdot \frac{(t-t_0)^{\nu-\mu}}{(\nu-\mu)!} + (2 m z + p) \cdot \sum_{\mu=0}^{\nu-1} A_\mu(z) \cdot \frac{(t-t_0)^{\nu-\mu-1}}{(\nu-\mu-1)!}$$
$$+ m \cdot \sum_{\mu=0}^{\nu-2} A_\mu(z) \cdot \frac{(t-t_0)^{\nu-\mu-2}}{(\nu-\mu-2)!} = \frac{(t-t_0)^\nu}{\nu!}$$

bestehen muß. Wird

$$f(z) = \frac{1}{m z^2 + p z + c} \tag{2, 3}$$

gesetzt, so ergibt sich daraus zunächst

$$A_0(z) = f(z)$$

sowie

$$A_1(z) = f'(z),$$

und da für $2 \leqq \mu \leqq \nu$

$$(m z^2 + p z + c) \cdot A_\mu(z) + (2 m z + p) \cdot A_{\mu-1}(z) + m \cdot A_{\mu-2}(z) = 0$$

zu setzen ist, so folgt durch vollständige Induktion die allgemeine Relation

$$A_\mu(z) = \frac{f^{(\mu)}(z)}{\mu!} \quad (\mu = 0, 1, 2, \ldots, \nu). \tag{2, 31}$$

3. Analytische Störungsfunktionen. Wird als Störungsfunktion $K(t)$ eine analytische Funktion

$$k(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} k^{(\nu)}(0) \cdot \frac{t^\nu}{\nu!} \tag{3, 1}$$

gewählt, so läuft die Lösung des zu Beginn des ersten Abschnitts formulierten Problems wegen (2, 11) auf die Integration der Gleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} k^{(\nu)}(0) \cdot \frac{t^\nu}{\nu!} \cdot \frac{e^{tz}}{z} dz$$

hinaus, wofür wir auch

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} k^{(\nu)}(0) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z} \cdot \frac{t^\nu}{\nu!} dz$$

schreiben können. Wegen der Superpositionseigenschaft linearer Gleichungen folgt hieraus unter Beachtung von (2, 2) und (2, 31)

$$x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} k^{(\nu)}(0) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{e^{tz}}{z} \cdot \frac{f^{(\mu)}(z)}{\mu!} \cdot \frac{t^{\nu-\mu}}{(\nu-\mu)!} dz$$

oder

$$x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} k^{(\nu)}(t) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz} \cdot f^{(\nu)}(z)}{\nu! \cdot z} dz. \qquad (3, 2)$$

Gemäß (2, 3) ergibt sich nun als Hauptteil der Funktion $\frac{f^{(\nu)}(z)}{\nu! \cdot z}$ für den einfachen Pol $z_0 = 0$ der Ausdruck

$$\frac{A_1^{(\nu\,0)}}{z}$$

mit

$$A_1^{(\nu\,0)} = \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!},$$

desgleichen für den $(\nu+1)$-fachen Pol

$$z_1 = -\frac{p}{2m} + i\omega \qquad (3, 31)$$

der Ausdruck

$$\sum_{\lambda=1}^{\nu+1} \frac{A_\lambda^{(\nu\,1)}}{(z-z_1)^\lambda}$$

mit

$$A_\lambda^{(\nu\,1)} = \frac{(-1)^{\lambda-1}}{2im\omega \cdot z_1^{\nu-\lambda+2}},$$

sowie schließlich für den $(\nu+1)$-fachen Pol

$$z_2 = -\frac{p}{2m} - i\omega \qquad (3, 32)$$

der Ausdruck

$$\sum_{\lambda=1}^{\nu+1} \frac{A_\lambda^{(\nu\,2)}}{(z-z_2)^\lambda}$$

mit

$$A_\lambda^{(\nu\,2)} = -\frac{(-1)^{\lambda-1}}{2im\omega \cdot z_2^{\nu-\lambda+2}}.$$

Anwendung von (2, 1) auf (3, 2) liefert daher

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(t) + e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{k^{(\nu)}(t)}{2im\omega} \cdot \sum_{\lambda=1}^{\nu+1} (-1)^{\lambda-1} \cdot \left\{ \frac{e^{i\omega t}}{z_1^{\nu-\lambda+2}} - \frac{e^{-i\omega t}}{z_2^{\nu-\lambda+2}} \right\} \cdot \frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!}$$

oder

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(t) + e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2 i m \omega} \cdot \left\{ \frac{e^{i\omega t}}{z_1^{\nu+1}} - \frac{e^{-i\omega t}}{z_2^{\nu+1}} \right\} \cdot k^{(\nu)}(0).$$

Nun ist aber

$$\frac{e^{i\omega t}}{z_1^{\nu+1}} - \frac{e^{-i\omega t}}{z_2^{\nu+1}} = \left\{ \frac{1}{z_1^{\nu+1}} - \frac{1}{z_2^{\nu+1}} \right\} \cdot \cos(\omega t) + \left\{ \frac{i}{z_1^{\nu+1}} + \frac{i}{z_2^{\nu+1}} \right\} \cdot \sin(\omega t)$$

zu setzen, und da

$$\frac{i}{z_1^{\nu+1}} + \frac{i}{z_2^{\nu+1}} = \frac{p}{2 m \omega} \cdot \left\{ \frac{1}{z_1^{\nu+1}} - \frac{1}{z_2^{\nu+1}} \right\} + \frac{1}{\omega} \cdot \left\{ \frac{1}{z_1^{\nu}} - \frac{1}{z_2^{\nu}} \right\}$$

gilt, sowie

$$f^{(\nu)}(z) = \frac{(-1)^{\nu} \nu!}{2 i m \omega} \cdot \left\{ \frac{1}{(z - z_1)^{\nu+1}} - \frac{1}{(z - z_2)^{\nu+1}} \right\},$$

mithin

$$\frac{1}{2 i m \omega} \cdot \left\{ \frac{1}{z_1^{\nu+1}} - \frac{1}{z_2^{\nu+1}} \right\} = - \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \tag{3, 33}$$

wird, so erhalten wir als Endergebnis

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(t) + e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{ C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t) \} \tag{3, 4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= - \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(0), \\ C_2 &= - \frac{p}{2 m \omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(0) - \frac{1}{\omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu+1)}(0). \end{aligned}\right\} \tag{3, 41}$$

Die der analytischen Störungsfunktion (3, 1) zugeordnete „erzwungene Schwingung“ ist somit durch

$$\psi(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k^{(\nu)}(t) \tag{3, 5}$$

gegeben, wofür wir wegen (3, 33) unter Beachtung von (3, 31), (3, 32) und (1, 12) auch

$$\psi(t) = \frac{1}{m \omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\sin(\nu+1) \cdot \vartheta}{\varrho^{\nu+1}} \cdot k^{(\nu)}(t) \tag{3, 6}$$

mit

$$\varrho = \sqrt{\frac{c}{m}} \tag{3, 61}$$

und

$$\vartheta = - \operatorname{arctg} \frac{2 m \omega}{p} \tag{3, 62}$$

schreiben können.

4. Stückweise analytische Störungsfunktionen. Nunmehr betrachten wir den Fall einer stückweise analytischen Störungsfunktion $K(t)$, indem wir

$$K(t) = k_\sigma(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(\tau_{\sigma-1}) \cdot \frac{(t-\tau_{\sigma-1})^\nu}{\nu!} \quad (\sigma = 1, 2, 3, \ldots) \quad (4,1)$$

für

$$\tau_{\sigma-1} < t < \tau_\sigma \quad (4,11)$$

setzen, wobei

$$\tau_0 = 0$$

gilt. Für jedes beliebige t kann dann gemäß (2, 11)

$$K(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_\sigma \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_{\sigma-1})\cdot z}}{z} \cdot k_\sigma(t)\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_\sigma)\cdot z}}{z} \cdot k_\sigma(t)\, dz \right\}$$

geschrieben werden, so daß die zu integrierende Differentialgleichung unseres Schwingungsproblems die Form

$$\begin{aligned} &m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_\sigma \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(\tau_{\sigma-1}) \cdot \frac{(t-\tau_{\sigma-1})^\nu}{\nu!} \cdot \frac{e^{(t-\tau_{\sigma-1})\cdot z}}{z}\, dz \right. \\ &\left. - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(\tau_{\sigma-1}) \cdot \frac{(t-\tau_{\sigma-1})^\nu}{\nu!} \cdot \frac{e^{(t-\tau_\sigma)\cdot z}}{z}\, dz \right\} \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} &m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) \\ &= \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_\sigma \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(\tau_{\sigma-1}) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_{\sigma-1})\cdot z}}{z} \cdot \frac{(t-\tau_{\sigma-1})^\nu}{\nu!}\, dz \right. \\ &\left. - \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(\tau_{\sigma-1}) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_\sigma)\cdot z}}{z} \cdot \frac{(t-\tau_{\sigma-1})^\nu}{\nu!}\, dz \right\} \end{aligned}$$

annimmt. Hieraus folgt unter Anwendung von (2, 2) und (2, 31) die zu (3, 2) analoge Relation

$$\begin{aligned} x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_\sigma \cdot \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(t) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_{\sigma-1})\cdot z} \cdot f^{(\nu)}(z)}{\nu! \cdot z}\, dz \right. \\ \left. - \sum_{\nu=0}^{\infty} k_\sigma^{(\nu)}(t) \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\tau_\sigma)\cdot z} \cdot f^{(\nu)}(z)}{\nu! \cdot z}\, dz \right\}. \end{aligned} \quad (4,2)$$

Setzen wir nun

$$t = \tau_{s-1} + t^* \tag{4, 3}$$

mit

$$0 < t^* < \tau_s - \tau_{s-1}, \tag{4, 31}$$

so geht (4, 2) unter Beachtung von (2, 1) sowie unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt gewonnenen Ergebnisse nach einigen einfachen Umformungen in

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k_s^{(\nu)}(t) + e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t)\}$$
$$+ \sum_{\sigma=1}^{s-1} e^{-\frac{p}{2m}(t-\tau_\sigma)} \cdot \{C_1^{(\sigma)} \cdot \cos\omega(t-\tau_\sigma) + C_2^{(\sigma)} \cdot \sin\omega(t-\tau_\sigma)\} \tag{4, 4}$$

über, wobei in Analogie zu (3, 41)

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= -\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k_1^{(\nu)}(0), \\ C_2 &= -\frac{p}{2m\omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k_1^{(\nu)}(0) - \frac{1}{\omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot k_1^{(\nu+1)}(0) \end{aligned}\right\} \tag{4, 41}$$

sowie überdies

$$\left.\begin{aligned} C_1^{(\sigma)} &= -\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot \{k_{\sigma+1}^{(\nu)}(\tau_\sigma) - k_\sigma^{(\nu)}(\tau_\sigma)\}, \\ C_2^{(\sigma)} &= -\frac{p}{2m\omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot \{k_{\sigma+1}^{(\nu)}(\tau_\sigma) - k_\sigma^{(\nu)}(\tau_\sigma)\} \\ &\quad - \frac{1}{\omega} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{f^{(\nu)}(0)}{\nu!} \cdot \{k_{\sigma+1}^{(\nu+1)}(\tau_\sigma) - k_\sigma^{(\nu+1)}(\tau_\sigma)\} \end{aligned}\right\} \tag{4, 42}$$

gilt.

Mit (4, 4) ist eine explizite Formulierung der Tatsache gefunden, daß sich der „erzwungenen Schwingung" eines linearen harmonischen Oszillators bei Einwirkung einer stückweise analytischen Störungsfunktion gedämpfte, an jeder einzelnen „Flickstelle" der Störung neu entstehende Eigenschwingungen des Oszillators überlagern.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Juni 1928.

Notiz

zu: L. Wertenstein: Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp, Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B†.

Der Verfasser, welcher seine Bemerkungen bereits als druckfertig erklärt hatte, wollte sie nachträglich nach einer Verständigung mit Fräulein Professor Meitner zurückziehen. Der Herausgeber.

† ZS. f. Phys. **49**, 463, 1928.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung zu Berlin-Dahlem.)

Mechanische Eigenschaften von Messingkristallen.

Von **M. Masima** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 27 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1928.)

Orientierungsbestimmung und Wachstumsfehler. — Vermessung von Dendriten. — Starke Anisotropie der elastischen Eigenschaften. — Isotropie der elektrischen Leitfähigkeit. — Gleitlinien und Orientierungsänderung. — Dehnungskurven. — Konstanz der Schubspannung an der Streckgrenze. — Störungen durch mehrfache Gleitung. — Bedingung für Einsetzen zweiter Gleitung. — Bruchausbildung, Festigkeit und Dehnung.

Die in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen an einzelnen Metallkristallen und gesetzmäßig geordneten Kristallhaufwerken haben u. a. gezeigt, daß die Verformungsgesetze für Stoffe mit gleichem Gitterbau fast die gleichen sind. Diese Regel erstreckt sich teilweise auch auf Mischkristalle zweier Metalle. Sogar Kristalle von Aluminiumlegierungen, die durch eine besondere Behandlung in einen instabilen Zustand übergeführt werden, verhalten sich weitgehend ähnlich Aluminiumkristallen*.

An Messingkristallen mit hohem Zinkgehalt liegen anderseits Beobachtungen über den Ablauf der Gleitvorgänge** und die Kräfteverhältnisse*** vor, welche die Erscheinungen bei Mischkristallen in verschiedener Hinsicht andersartig und verwickelter als bei gleichgebauten reinen Metallen erscheinen lassen.

Eine erste systematische Untersuchung, über die im folgenden berichtet wird, wurde daher durchgeführt, um bei einem Messing bestimmter Zusammensetzung ($\sim 72\,\%$ Cu) über die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bei elastischer und überelastischer Beanspruchung einen Überblick zu gewinnen.

Elastische Dehnungs- und Verdrillungsmessungen ergaben eine überraschend starke Anisotropie der Elastizitätskonstanten. Der Elastizitätsmodul bewegt sich je nach der Orientierung fast in den Grenzen 1 zu 4, der Gleitmodul in den Grenzen 1 zu 3.

Der Gleitvorgang bei Zugversuchen läuft in der Weise ab, daß zunächst auf dem durch seine Lage zur Kraftrichtung bevorzugten Gleit-

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480—497, 1928.
** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 148—166, 1927.
*** G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927.

system eine erhebliche Abgleitung stattfindet, wodurch die Orientierung sich dahin ändert, daß ein anderes Gleitsystem günstiger zu liegen kommt. Die Gleitung auf dem ersten System wird aber von der auf dem zweiten System erst abgelöst, wenn dieses schon mechanisch stark bevorzugt ist. Gleitung auf dem ersten System setzt dann wieder ein, wenn es etwas günstiger zu liegen kommt als das vorher wirksame, und so fort bis zum Bruch. Bei hochsymmetrischen Orientierungen treten Störungen durch andere Gleitbewegungen auf und in verschiedenen Stabteilen kann Gleitung auf verschiedenen Gleitsystemen erfolgen.

Das Gleiten setzt unabhängig von der Orientierung bei einer konstanten Schubspannung von $1{,}44 \pm 0{,}07\ \mathrm{kg/mm^2}$ ein. Bei den meisten Stäben geht das Gleiten zunächst fast ohne Verfestigung vor sich. Bei weiterer Abgleitung verfestigen sich dann die Kristalle stark und etwa linear mit dem Abgleitungsbetrage; und zwar ändert sich für alle Stäbe, bei denen ein Gleitsystem stark bevorzugt ist, die Schubspannung bis zum Einsetzen der zweiten Gleitung in gleicher Weise. Bei hochsymmetrischen Orientierungen macht sich dagegen zu Beginn eine erhebliche Verfestigung bemerkbar, wodurch die Schubspannung bei sonst ähnlichem Verlauf mit der Abgleitung etwa 50 % höher ausfällt.

Das zweite Gleitsystem tritt in Wirkung, wenn es durch die Dehnung eine Lage eingenommen hat, in der seine Schubspannung 25 % höher ist als auf dem ersten. Die Verfestigung bei weiterer Gleitung ist gering. Nach dem Wiedereinsetzen der ersten Gleitung, die bei einer geringeren Überhöhung der Schubspannung vor sich geht, tritt kaum noch weitere Verfestigung ein.

Die Brucheinschnürung bildet sich in der Regel mit dem Wechsel des Gleitsystems aus. Die ersten Wechsel können jedoch ohne Einschnürung oder mit Ausglättung der zunächst entstehenden Einschnürung vor sich gehen.

Kristallherstellung und Orientierungsbestimmung. Eine Anzahl von Messingkristallen von 10 mm Durchmesser wurde wie früher* nach dem Verfahren von Bridgman durch langsames Erstarren hergestellt. Für die vorliegende Untersuchung wurden acht Stäbe ausgesucht, die zu mehr als 80 mm aus einem Kristall zu bestehen schienen. Ihr Kupfergehalt schwankte nach Tabelle 1 zwischen 72 und 74 Gew.-%.

Die Orientierungsbestimmung wurde zunächst optisch an Hand von Ätzreflexen versucht. Hierbei ergaben sich jedoch verschiedentlich infolge

* G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

von Nebenreflexen und Baufehlern in den Kristallen Unstimmigkeiten, so daß zur Auswertung von Laueaufnahmen (Fig. 1 bis 3) geschritten wurde*.

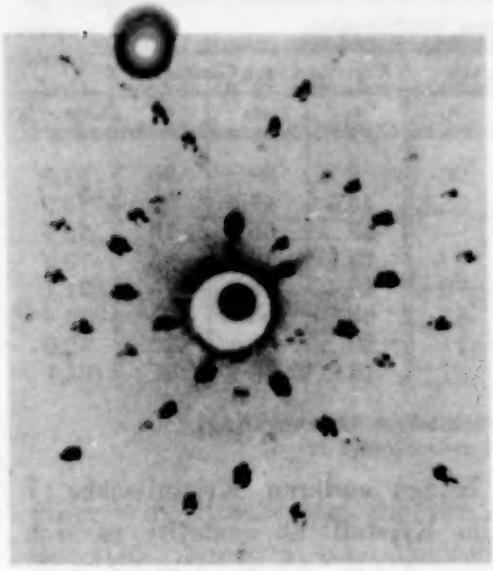


Fig. 1. Laueaufnahme von Kristall E.

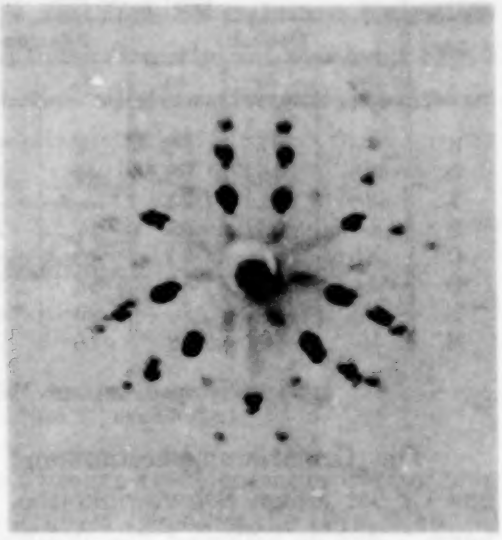


Fig. 2. Laueaufnahme von Kristall D.

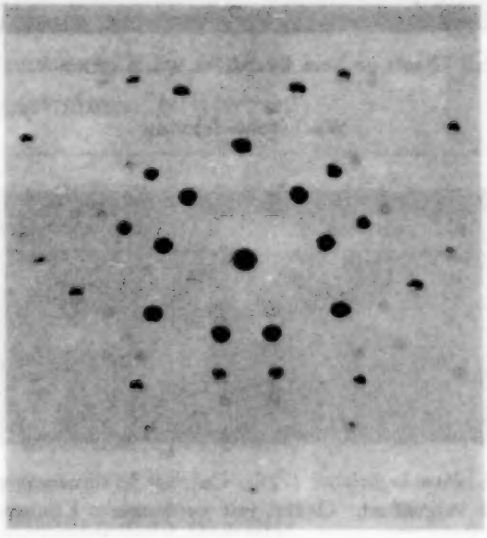


Fig. 3. Laueaufnahme von Kristall 7, unteres Ende.

Auf diesem Wege konnte die Orientierung von sechs Kristallen auf etwa 1 bis 2° genau bestimmt werden, die Abweichung vom optischen Befund betrug dabei nach Tabelle 1 bis zu 5°.

* E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—48, 1926; Frhr. v. Göler und G. Sachs, Naturwiss. **16**, 412—416, 1928.

Tabelle 1.
Orientierung und Zusammensetzung von Messingkristallen.

Kristall Nr.	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten									Kupfergehalt
	Optisch			Röntgenographisch			Korrigiert nach Gleitlinien			
	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3	Gew.-%
3	—	87	88	2	88	90	**2**	**88**	**90**	73,5
5	45	46	88,5	45	49	85,5	**43,5**	**47,5**	**84**	72,9
7	48	51	71	—*	—	—	**47**	**50**	**70**	72,9
B	—	69	85	17	74	84	**18**	**73**	**85**	73,5
C	45,5	47	77	45	48	78	**46**	**48**	**75**	71,7
D	54	54	57	54	55	55	**54**	**55**	**55**	73,4
E	—	66	70	29	69	71	**29**	**69**	**71**	72,0
M	—	69	83	18	73	87	**18**	**73**	**87**	74,1

* Oberer und unterer Teil verschiedene Orientierung.

Die Orientierungsbestimmung der beiden anderen Kristallstäbe (7 und C) bot einige Schwierigkeiten. Beim Kristallstab 7 stellte es sich heraus, daß er während des Wachsens seine Achse von der Oktaederlage

Fig. 4. Kristall C mit grobem Baufehler, stark gedehnt. (Nat. Größe.)

Fig. 5. Messingkristall (72 % Cu) mit Wachstumsfehler.
2,3fach vergrößert. Geätzt mit verdünntem Königswasser.

(Fig. 3) in eine fast 20° davon abweichende Lage verändert hatte. Beim Kristallstab C wiederum waren etwas abweichend orientierte Bereiche eingelagert, so daß er während des Versuches das aus Fig. 4 erkennbare Aussehen annahm. Für die Orientierung des Kristalls C wurde daher der Röntgenbefund, für die des Kristalls 7 der optische Befund zugrunde gelegt und mittels der gemessenen Lage der Gleitlinien willkürlich um einige Grade korrigiert. Auch bei zwei anderen Kristallen (5 und B)

wurden an Hand der Gleitlinien Korrekturen um 1 bis 2° vorgenommen. Die endgültig angenommene Orientierung geht aus Tabelle 1 und Fig. 21 hervor.

Neben diesen groben Baufehlern waren noch bei mehreren Kristallen Aufteilungen in etwas abweichend orientierte Bereiche entsprechend Fig. 5 zu beobachten. Es waren dies meist Kristallstäbe, deren Achse fast in

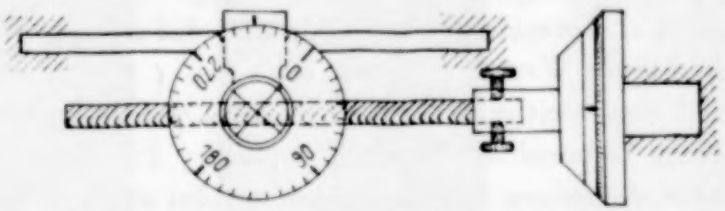


Fig. 6. Vorrichtung zur Ausmessung von Oberflächenzeichnungen auf zylindrischen Stäben. (Rd. 1/4 nat. Größe.)

einer Würfelfläche lag; und die Aufspaltungen erschienen als Fortsetzung der Dendriten (s. w. u.). Auch die Lauebilder der Kristalle (Fig. 1 und 2) lassen solche Aufspaltungen erkennen.

Trotz dieser teilweise erheblichen Wachstumsfehler verhielten sich die Kristalle, besonders bei den Dehnungsversuchen, recht gleichmäßig. Messungen an verschiedenen Stabteilen und an ähnlich orientierten Kristallen ergaben fast übereinstimmende Kurven (vgl. Fig. 18).

Die Orientierung wurde überprüft durch Feststellung der Lage der Gleitlinien, die nach plastischen Verformungen eintreten, sowie auch durch die Lage der dendritischen Oberflächenzeichnungen. Beide bilden Systeme von Ellipsen als Spuren von Kristallflächen auf der Oberfläche der zylindrischen Stäbe.

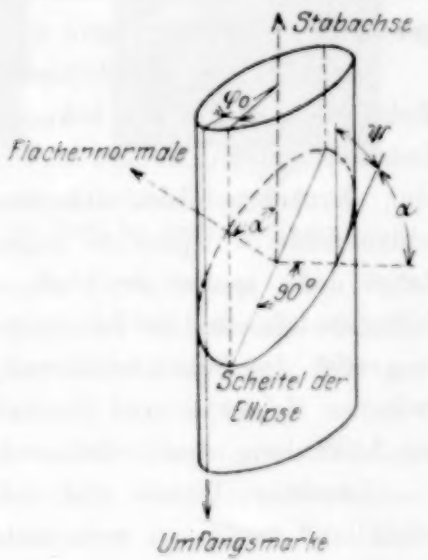


Fig. 7.
Zur Bestimmung der Koordinaten einer Schnittfläche eines zylindrischen Stabes.

Die Lage der Flächen zum Koordinatensystem im Stabe (Stabachse, Querrichtung) wurde mit Hilfe einer einfachen Vorrichtung (Fig. 6) ermittelt. Der Stab wurde in einen Fuß eingespannt, so daß er um seine Achse gedreht und der Drehwinkel φ an einem Teilkreis festgestellt werden konnte. Der Winkel ψ der Oberflächenlinien zur Stabachse ließ sich in jeder Lage mit Hilfe einer längs

der Achse verschiebbaren und um ihre Achse drehbaren Lupe mit Fadenkreuz und Teilkreis ablesen. Trägt man diesen Neigungswinkel ψ als Funktion des Drehwinkels φ auf, so erhält man Kurven (vgl. Fig. 9), die sich in einfacher Weise aus Ellipsen ableiten lassen. Der Winkel φ_0, in dem die einem Flächensystem zugehörige Kurve durch $\psi = 90^0$ geht, gibt nach Fig. 7 eine sphärische Koordinate der Flächennormale, die Abweichung der Maximallage und der Minimallage von 90^0 ihre zweite Koordinate α. Die Vorzeichen sind so gewählt, daß zu einem Wert φ_0 im aufsteigenden Ast ein Wert α unter 90^0 gehört.

An Hand der Gleitlinien (Fig. 11 bis 14) wurde auch die Orientierungsänderung während der Dehnung verfolgt. Dabei wurden einfach die Koordinaten derjenigen Lage bestimmt, bei der die Gleitlinien in der Lupe zu Geraden wurden, die Gleitebene also parallel zur optischen Achse des Apparates verlief.

Von den Koordinaten der Orientierung wurden endgültig allein die Winkel $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ der Stabachse zu den Würfelkanten verwendet. Die anderen Koordinaten dienten nur zur Überprüfung, ob die in Tätigkeit gesetzten Gleitsysteme der Voraussage entsprachen.

Die untersuchten Kristalle wiesen nach Fig. 21 keinerlei Richtungsbevorzugung auf. Besonders günstig ist dabei die Tatsache, daß ausgezeichnete Orientierungen vertreten sind.

Dendriten. Dendritische Zeichnungen auf der Oberfläche erstarrter Metallschmelzen deuten bekanntlich auf deren schichtweise ungleichmäßige Zusammensetzung infolge der Konzentrationsverschiebungen beim Erstarren hin. Zunächst bildet sich ein baumartiges Skelett, in dem die höher schmelzende Komponente angereichert ist. In den Zwischenräumen erstarrt dann später der darin befindliche Rest der Schmelze. Durch Diffusion können diese Inhomogenitäten nur zum Teil ausgeglichen werden. Je größer das Schmelzintervall, und je geringer die Diffusionsfähigkeit zwischen Schmelze und Kristall, sowie im erstarrten Material während der Abkühlung, desto stärker die Dendritenbildung.

Dendritenellipsen auf zylindrischen Kristallstäben von Mischkristallen* treten in verschiedenartiger Weise auf. Bei manchen Legierungen, z. B. β-Messing, sind überhaupt keine Zeichnungen zu beobachten (schmales Schmelzintervall). Bei α-Messing sind sie von Fall zu Fall verschieden stark ausgeprägt und können bisweilen durch scharfes

* Auch bei technisch reinen Metallen, wie Kupfer, Aluminium, tritt infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen der dendritische Kristallaufbau in Erscheinung.

Ätzen sehr deutlich gemacht werden. Sie bilden dann stets infolge des ungleichmäßigen chemischen Angriffs ein scharfkantiges, unregelmäßiges Relief an der Oberfläche. Eine genaue Vermessung dieser Figuren ist schwierig.

Sehr ausgesprochene Dendriten wurden bei Zinnbronze beobachtet. Hier bilden sie, wie Fig. 8 erkennen läßt, ziemlich scharf begrenzte

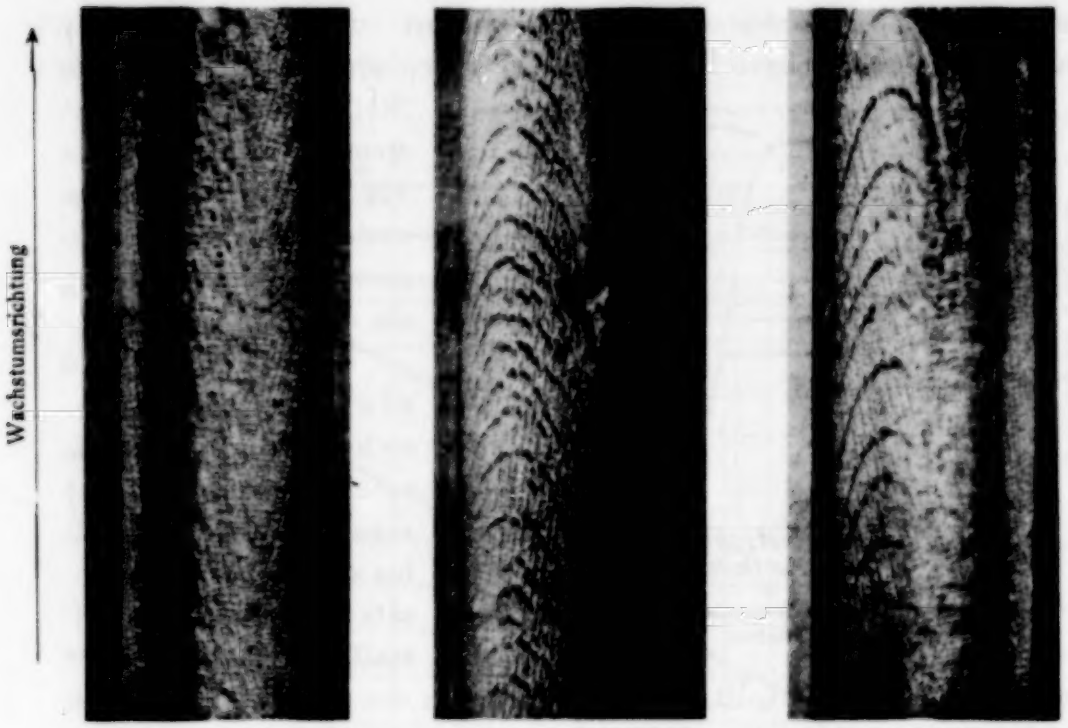


Fig. 8. Dendriten auf der Oberfläche eines Bronzekristalls. 2,3fach vergrößert. Geätzt mit verdünntem Königswasser. (φ = Drehwinkel um Stabachse gegen Umfangsmarke.)

Streifensysteme, die dunkler erscheinen als die Grundmasse. Im Falle der Fig. 8, die einen Kristall mit 5% Sn zeigt, bildet jedes Dendritensystem eine Schar fast ununterbrochener paralleler Streifen. Nur an einer Stelle des Umfangs war eine Unterbrechung eingetreten.

Die Dendriten bei α-Messing und Bronze sind Spuren von Würfelflächen*. Aus der Vermessung des Bronzekristalls, die in Fig. 9 wiedergegeben ist, ergeben sich für die Normalen der drei sichtbaren Streifensysteme, die in Fig. 8 festgehalten sind, die Koordinaten:

System	α	φ_0
1	14	58°
2	78	210
3	82	301

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 694—702, 1927.

Diese drei Richtungen stehen, wie zu erwarten, genau aufeinander senkrecht.

Im allgemeinen treten alle 3 möglichen Streifensysteme auf, jedoch fehlt meist bei jedem, wie aus Fig. 9 hervorgeht, ein Stück entgegen der Richtung des Wachstums. Bei flüchtigem Anblick scheint es oft, als ob nur 2 Systeme auftreten*, und zwar dann, wenn das eine Dendritensystem etwa mehr als 65° zur Stabachse geneigt ist. Das eine System von Dendritenzeichnungen liegt dann sehr quer; von den sich an einer Stelle schneidenden Systemen treten aber, wie Fig. 8 zeigt, die längs verlaufenden viel ausgesprochener in Erscheinung als die quergelegenen.

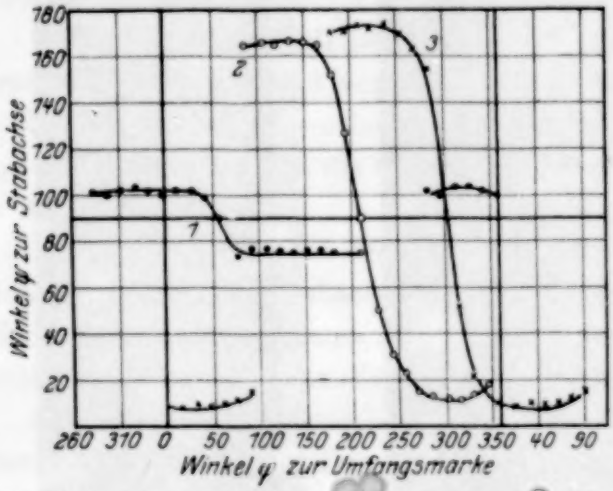


Fig. 9. Vermessung der Dendritensysteme auf der Oberfläche eines Bronzekristallstabes. (Vgl. Fig. 8.)

Elastische und elektrische Eigenschaften. Die elastischen Eigenschaften von regulären Metallkristallen sind bisher im Gegensatz zu denen anders kristallisierender Metalle** kaum bekannt. Die unvollkommenen Messungen von Voigt*** an einem natürlichen Kupferkristall und diejenigen von Bridgman**** an einem durch Erhitzung auf hohe Temperaturen erzeugten Wolframkristall führen zu einer sehr geringen Orientierungsabhängigkeit der elastischen Eigenschaften. Dagegen ändert sich bei manchen mineralischen Kristallen† der Elastizitätsmodul in den Grenzen 1 zu 2½.

Die elastischen Messungen (Zug und Torsion) wurden statisch mit Hilfe von Spiegelapparaten (50 mm Meßlänge) an einer Zerreißmaschine von Rudeloff für 1000 kg Höchstlast und einer Torsionsmaschine von Mohr und Federhaff für 6 mkg Höchstmoment durchgeführt. Nach früheren Versuchen†† konnte bis zu der geringen Beanspruchung von

---

* Vgl. C. F. Elam, a. a. O.

** E. Grüneisen und E. Goens, Phys. ZS. **24**, 506—510, 1923; ZS. f. Phys. **26**, 235—249, 1924; P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **60**, 305—383, 1925.

*** W. Voigt, Berl. Sitzungsber. 1883, S. 961; 1884, S. 989.

**** P. W. Bridgman, a. a. O.

† W. Voigt, Kristallphysik, Berlin und Leipzig 1910, S. 332 und 743.

†† G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

etwa 1,1 kg/mm² (0,2 kg/mm² Nullast) bei Zug und $\pm$ 0,5 kg/mm² bei Torsion mit einer praktisch vollkommenen Elastizität gerechnet werden. Einige Zwischenmessungen bei den Verdrillungsmessungen ergaben praktisch Proportionalität, z. B. 50,2 Einheiten (= $^1/_{10}$ mm) an der Meßskale bei der halben Belastung, 99,8 bei der vollen, ebenso 18,5 und 37,1. Die Ausschläge an den Meßskalen bewegten sich dabei in den Grenzen 3,8 und 14 mm. Die Genauigkeit der Messungen erreicht höchstens 1 Einheit (= 1 bis 3%!).

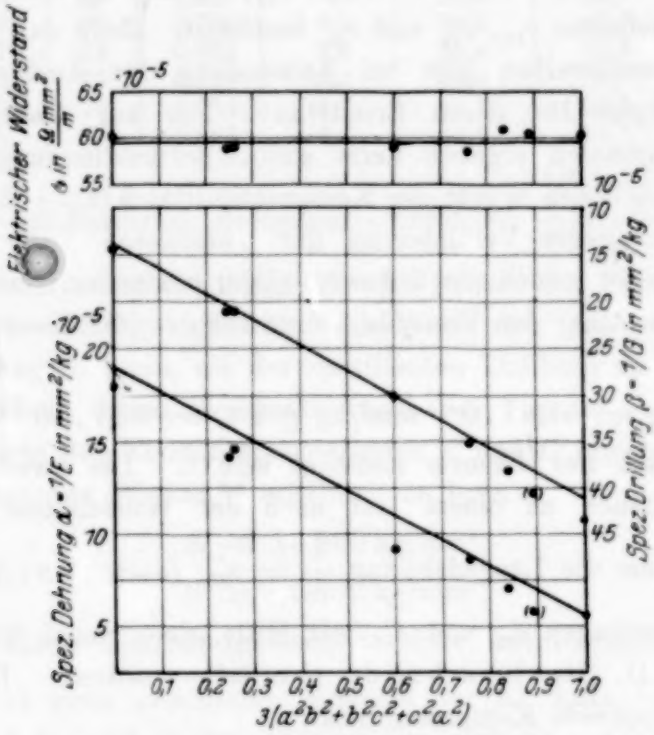


Fig. 10.

Elastizitätskonstanten und elektrische Leitfähigkeit von Messing—Kristallstäben.

Die ausgezogenen Geraden bei den Elastizitätskonstanten geben die theoretische Orientierungsabhängigkeit an.

(a, b, c = Richtungskosinus Stabachse—Würfelkanten.)

Die Versuche ergaben eine außerordentlich starke Anisotropie und mögen daher trotz ihres vorläufigen Charakters hier mitgeteilt werden (Tabelle 2 und Fig. 10). Die spezifische Dehnung (nach Grüneisen) $\alpha = \frac{1}{E}$ (E = Dehnungsmodul, bzw. in der Technik = Elastizitätsmodul) eines Kristalls, dessen Achse in eine Würfelachse des flächenzentrierten Gitters fällt, ist danach mehr als dreieinhalb mal so groß wie diejenige eines nach der Würfeldiagonale orientierten. Die spezifischen

Drillungen $\beta = \frac{1}{G}$ (G = Drillungsmodul, bzw. in der Technik Schubmodul) verhalten sich in diesen extremen Orientierungen fast wie 1 : 3. Diese Unterschiede sind also noch größer als die höchsten bei den bisher untersuchten mineralischen Kristallen. Sie erreichen fast die Anisotropie bei hexagonalen Kristallen (Zn, Cd)* trotz deren geringerer Symmetrie und daher wesentlich größerem Orientierungsbereich.

Das elastische Verhalten regulärer Kristalle ist durch drei Konstanten, die Hauptelastizitätsmodulen s_{11}, s_{12} und s_{44} oder die Hauptelastizitätskonstanten c_{11}, c_{12} und c_{44} bestimmt. Jede der beiden unabhängigen Versuchsreihen gibt bei Anwendung der Ausgleichsrechnung zwei Gleichungen für deren Ermittlung. Die auf diesem Wege berechneten Konstanten ergeben keine gute Übereinstimmung und führen zu einem unmöglichen Werte der Kompressibilität $3(s_{11} + 2s_{12})$, die sehr empfindlich ist gegen Veränderung der Konstanten. Die Genauigkeit der Messungen ist jedoch aus teilweise nicht geklärten Ursachen gering.

Es wurde daher den Versuchen zunächst der Mittelwert der Summe entnommen:

$$2s_{11} + s_{44} = 51{,}8 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mm^2/kg} \pm 4\,\% = 52{,}7 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn}.$$

Dieser soll nach der Theorie konstant sein**. Die zweite Gleichung ergab ein Versuch an einem fast nach der Würfelkante orientierten Kristall, bei dem die Längsdehnung $\frac{1}{E} = s'_{33}$ (nach Voigt) und die beiden Querdrehungen s'_{32} und s'_{13} mit Hilfe eines neuen Querdrehungsmessers von H. Sieglerschmidt ermittelt wurden. Die aus den Messungen berechnete Kompressibilität:

$$\varkappa = 3(s'_{33} + s'_{32} + s'_{13}) = 3(18{,}30 - 7{,}77 - 7{,}91)$$
$$= 7{,}9 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mm^2/kg} = 8{,}1 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn} = 3(s_{11} + 2s_{12})$$

reiht sich befriedigend in die bisher bekannten Werte der Kompressibilität von Kupfer und Messing*** ein. Schließlich wurden die Konstanten so gegeneinander abgewogen, daß sie sich der Gesamtheit der Messungen am besten anpaßten. Die mit den endgültig gewählten Konstanten:

$$s_{11} = 19{,}4 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn},$$
$$s_{12} = -\,8{,}35 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn},$$
$$s_{44} = 13{,}9 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/Dyn}$$

---

* E. Grüneisen und E. Goens, a. a. O.; P. W. Bridgman, a. a. O.
** W. Voigt, Kristallphysik, S. 738.
*** Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg. Bd. 1927, S. 20, 24.

Tabelle 2.

Elastische und elektrische Eigenschaften von Messingkristallen.

Kristall	Winkel der Stabachse zu den Kristallachsen			$a^2b^2 + b^2c^2 + c^2a^2$	Spez. Dehnung $\frac{1}{E} \cdot 10^5$ kg/mm²	Spez. Drillung $\frac{1}{G} \cdot 10^5$ kg/mm²	$\frac{2}{E} + \frac{1}{G}$ kg/mm²	Elektr. Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^5$ $\frac{\text{Ohm} \cdot \text{mm}^2}{\text{m}}$
	α_1	α_2	α_3					
3	2	88	90	0,001	18,2	14,5	50,9	60,2
B	18	73	85	0,086	14,6[5]	21,9[5]	51,[3]	58,9
M	18	73	87	0,081	14,2	21,9	50,[3]	58,8
E	29	69	71	0,200	9,1	30,2	48,[3]	58,8
5	43½	47½	84	0,252	8,6	35,4	52,[6]	58,5
C	46	48	75	0,278	6,9	38,4	52,[2]	60,8
7	47	50	70	0,294	5,7	41,2	52,[5]	60,4
D	54	55	55	0,333	5,4	43,5	54,[4]	60,2
					$2s_{11} + s_{44} = 51{,}8 \pm 1{,}9$			$59{,}6 \pm 0{,}9$

Temperatur der elastischen Messungen $\sim 20^0$ C, der elektrischen $\sim 16^0$ C.

berechnete Orientierungsabhängigkeit wird jedoch, wie Fig. 10 zeigt, den Versuchswerten nicht gut gerecht. Die Werte der spezifischen Dehnung fallen durchweg zu klein, die der spezifischen Drillung zu groß aus.

Die an Hand dieser Konstanten nach der Theorie von Voigt* berechneten Werte der Elastizitätskonstanten E und G ergeben sich gegenüber den bekannten Werten** erheblich zu hoch:

$$E = 13\,500 \text{ kg/mm}^2,$$

$$G = 5\,100 \text{ kg/mm}^2.$$

Die Ursache dieser Unstimmigkeiten ist bisher nicht erkannt worden.

Der nicht ganz gleichartige Zustand der Kristalle tritt auch nach Tabelle 2 und Fig. 10 in den Werten der elektrischen Leitfähigkeit in Erscheinung. Der Theorie entsprechend sind zwar die Messingkristalle elektrisch isotrop; die mittlere Übereinstimmung der Werte beträgt aber nur $\pm 1{,}5\%$ und geht wesentlich über die Genauigkeit der Messung hinaus.

Gleitlinien und Orientierungsänderung. Nach Elam*** gleiten α-Messing und -Bronze wie alle regulär-flächenzentrierten Metalle (Kupfer, Aluminium usw.) auf Oktaederflächen in Würfelflächendiagonalen. In der Tat bestimmten auch hier die Gleitlinien Ebenen, die nach der

* W. Voigt, Kristallphysik, S. 962.

** Landolt-Börnstein, S. 20.

*** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 148—166, 1927; (A) **116**, 694—702, 1927; H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58—116, 1922; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927.

Fig. 11. Kristall M mit einem Gleitliniensystem. 2,5fach vergrößert.

Fig. 12. Kristall E mit zwei unregelmäßig verteilten Gleitliniensystemen zu Beginn der Dehnung.

Fig. 13. Kristall E mit zwei regelmäßig verteilten Gleitliniensystemen nach dem Einsetzen der zweiten Gleitung.

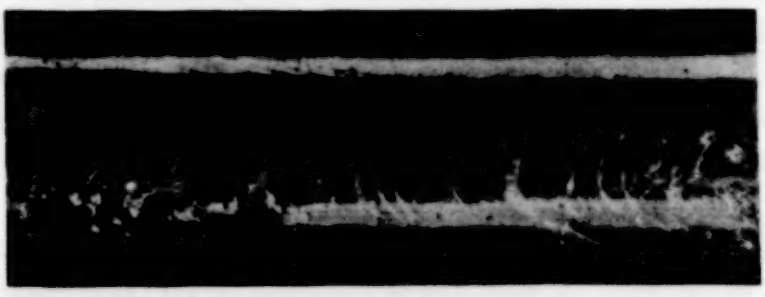


Fig. 14.
Kristall D mit drei Gleitliniensystemen auf verschiedenen Längszonen.

Meßgenauigkeit mit Oktaederflächen zusammenfielen, und zwar stets denjenigen, in denen die Schubspannung ihren höchsten Wert erreichte.

Genauere Orientierungsbestimmungen während der Dehnung wurden nicht vorgenommen, da durch die Versuche von Elam der Vorgang genügend klargestellt erscheint. Nur die Lage der Gleitlinien, die bei der Dehnung als scharf begrenzte Streifensysteme (Fig. 11 bis 14) hervortraten, zur Stabachse wurde im ersten Versuchsstadium verfolgt und mit der theoretisch zu erwartenden Neigung verglichen (Fig. 15).

Bei Kristallen im Mittelfeld, z. B. B und M, tritt zunächst, wie Fig. 11 zeigt, ein Gleitsystem in Erscheinung, daß mit fortschreitender

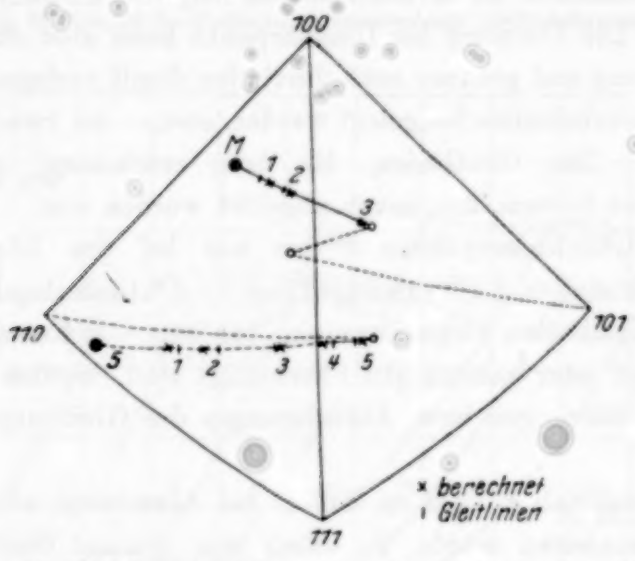


Fig. 15. Orientierungsänderung von gedehnten Messingkristallen.

Neigung seinem Winkel zur Stabachse nach folgender Gleichung ändern soll ±:

$$\frac{\cos \varphi}{\cos \varphi_0} = \frac{\sin \varrho}{\sin \varrho_0} = f/f_0, \tag{1}$$

wobei φ der Winkel der Gleitflächennormale, ϱ der Gleitrichtung zur Stabachse und f der jeweilige Querschnitt ist (Index 0 = Anfangslage). Dabei bewegt sich in der gewählten Darstellung (Fig. 15) die Stabachse auf einem Großkreis der Gleitrichtung (101) zu. In Fig. 15 sind die Kristallagen, die sich aus dem gemessenen Winkel φ ergeben, mit einem Strich, die aus f/f_0 berechneten mit einem Kreuzchen bezeichnet.

Die Stabachse nähert sich der Gleitrichtung, wie nach den Versuchen von Elam bekannt ist, viel weiter, als einer symmetrischen Lage zweier Gleitebenen entspricht und als es z. B. bei Aluminium und Kupfer der

Fall ist. Sie überschreitet also, wie Fig. 15 zeigt, die Grenzlinie des sphärischen Dreiecks um einen erheblichen Betrag. Dann tritt auch nicht, wie bei Aluminium, abwechselndes Gleiten auf zwei Systemen (doppelte Gleitung) ein, sondern alleiniges Gleiten auf dem zweiten System. Die Orientierungsänderungen sind dabei fast entgegengesetzt denen im ersten Stadium (vgl. Fig. 21). Der Punkt, bei dem Gleiten auf einem zweiten System einsetzt, kann den Messungen an Gleitlinien nicht sicher entnommen werden, da bei Anwesenheit zweier Gleitsysteme die Winkelmessung unzuverlässig ist. Besonders entsteht durch die ersten Gleitungen ein Oberflächenrelief, das später nichts mehr mit der Lage der Gleitflächen im Kristall zu tun hat, die Messungen jedoch beeinträchtigt. Die Dehnung am Umkehrpunkt kann aber durch unmittelbare Beobachtung und genauer noch durch den damit verbundenen Wechsel der Spannungsverhältnisse festgelegt werden, ebenso der zweite, dritte usw. Umkehrpunkt. Die Gleitlinien, die dann erscheinen, gehören stets zu dem gleichen System, das zuvor abgelöst worden war. Mehr als zwei verschiedene Gleitliniensysteme traten nur bei den hochsymmetrisch orientierten Kristallen 3 (Würfellage) und D (Oktaederlage) auf.

In ausgezeichneten Orientierungen, bei denen mehrere Gleitsysteme gleichberechtigt oder nahezu gleichberechtigt sind, werden dadurch verschiedenartige Störungen bzw. Abänderungen des Gleitvorganges hervorgerufen.

Der Kristallstab E liegt so, daß er bei Aluminium abwechselnd auf zwei Systemen gleiten würde, da durch eine geringe Gleitung in einer Richtung die Bedingungen für das andere System günstiger werden. Beim Messingstab traten zwar auch von vornherein zwei Systeme von Gleitlinien auf (Fig. 12). Das eine beschränkte sich aber auf gewisse Bereiche, meist in der Nähe von Störungen; und der Verformungsvorgang war nach den Messungen an den Gleitlinien vorwiegend von dem einen Gleitsystem bestimmt, ganz wie bei den übrigen Kristallen. Erst nach etwa 30 % Dehnung trat das zweite Gleitliniensystem entsprechend Fig. 13 gleichmäßig über der ganzen Stablänge auf.

Ähnliche Beobachtungen konnten bei Kristallstab 3 in der Nähe der Würfellage gemacht werden, wo zunächst mindestens drei Systeme von Gleitlinien festzustellen waren. Die weitere Verformung einer bestimmten Stabstelle spielte sich auch hier hauptsächlich auf einem System ab. Dabei teilte sich noch der Stab, wie Fig. 16 zeigt, so auf, daß die obere Hälfte auf einem anderen System glitt als die untere. Nach der Lage des Stabes (Fig. 21) waren beide Systeme gleichberechtigt. Dieser Fall

ist übrigens schon beobachtet worden, wenn ein Kristallstab auf einer Zone 100 bis 110 gelegen ist*.

Beim Kristallstab D, in der Nähe der Oktaederlage, traten schließlich drei Systeme von Gleitlinien auf. Wie Fig. 14 zeigt, sind aber an einer Stelle vorwiegend nur solche Gleitellipsen zu erkennen, die nach der Würfelrichtung hin ihren Scheitel aufweisen. Alle drei Systeme von

Gleitung auf System 1. System 2.

Fig. 16. Kristall 3 mit Bereichen verschiedener Gleitmechanismen.

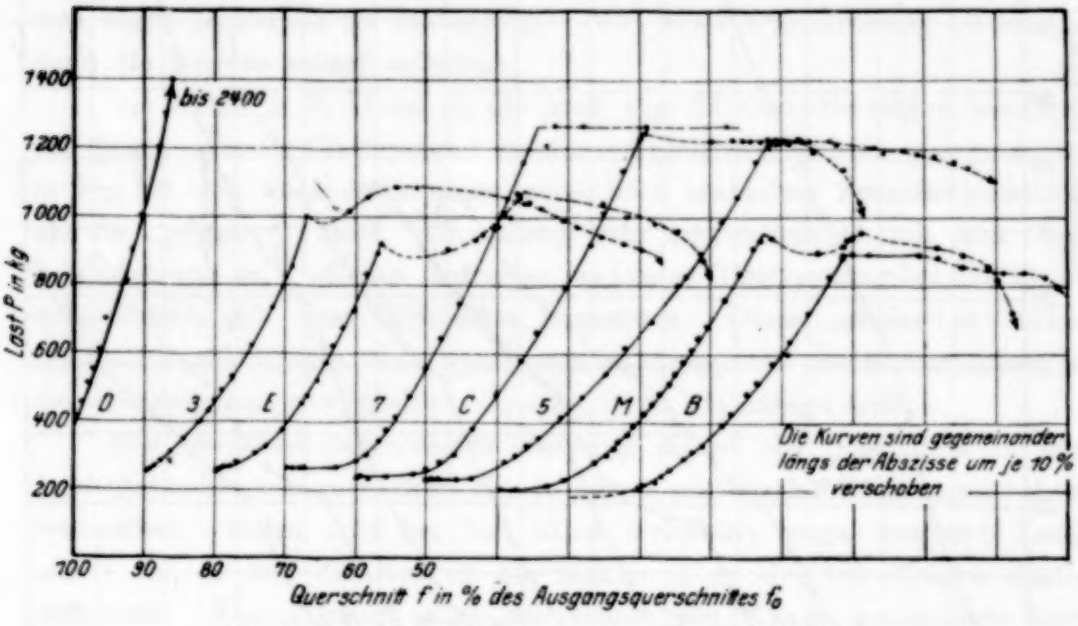


Fig. 17 Last—Querschnittskurven von Messingkristallen.

Gleitlinien blieben aber hier in Wirksamkeit, wie sich dadurch nachweisen ließ, daß der Stab abgedreht und weitergedehnt wurde. Dabei war aber jedes System wie zuvor auf etwa $^1/_3$ des Stabumfangs beschränkt. Der Querschnitt des Stabes blieb auch während der Dehnung annähernd rund. Diese Erscheinung kann entweder so gedeutet werden, daß der Kristallstab der ganzen Länge nach in drei Bereiche zerfällt, die jeder nach einem System gleiten. Hierfür spricht ein anscheinend vorhandener Knick in der Spannungskurve (Fig. 18), ähnlich wie bei den anderen

* C. F. Elam, a. a. O.; J. Weerts, Diss. T. H. Berlin, 1928.

Kristallen. Oder aber alle drei Systeme von Gleitflächen bleiben im ganzen Stabe dauernd in Wirksamkeit. Ein solches Verhalten ist bei Aluminium und Aluminiumlegierungen verschiedentlich beobachtet

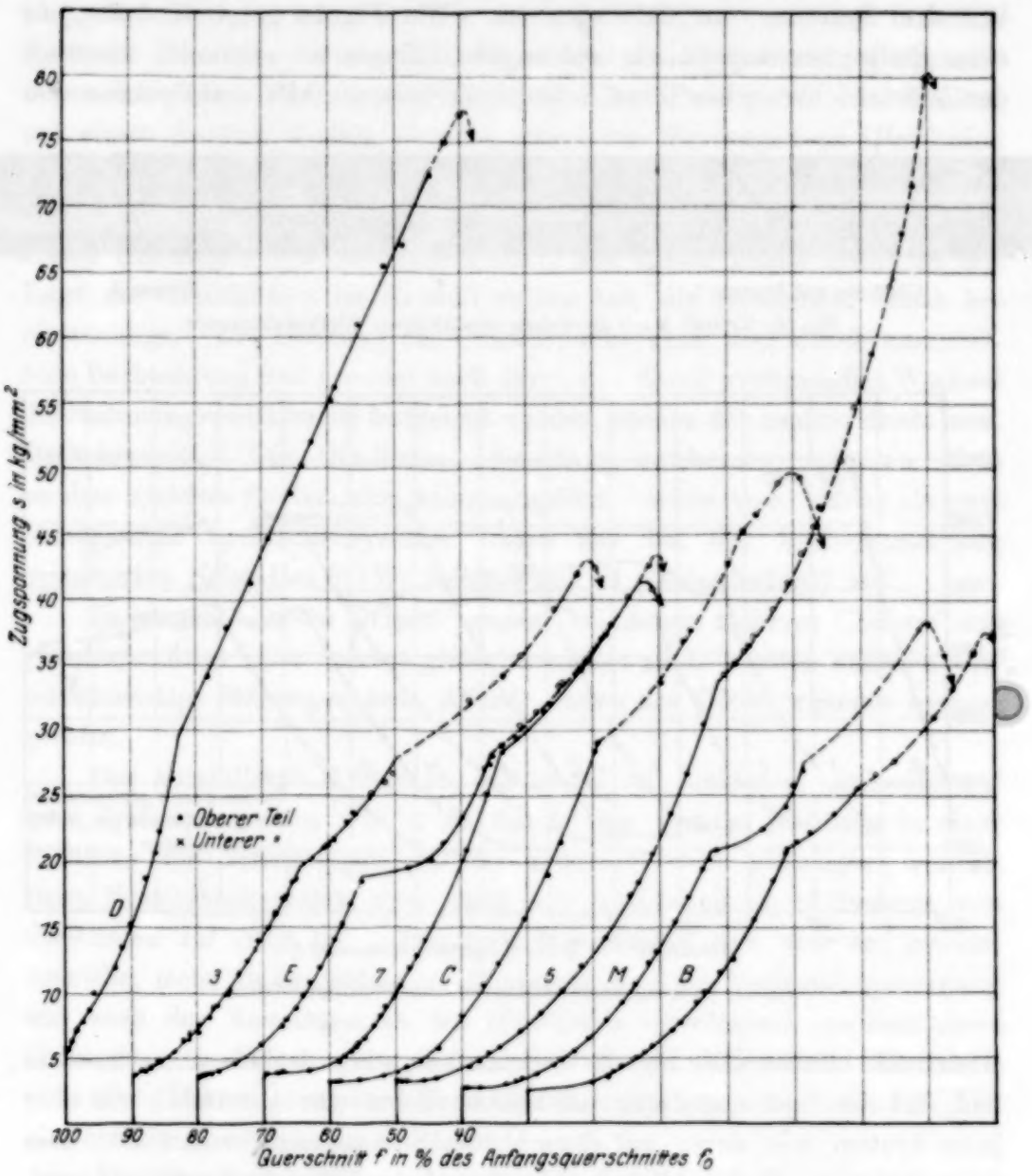


Fig. 18. Zugspannung – Querschnittskurven von Messingkristallen.

worden*. Da eine Laueaufnahme in Richtung der Stabachse am Rande des zerrissenen Stabes eine vollkommene Dreizähligkeit aufwies, ist die

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; **42**, 283—301, 1927; **49**, 480—497, 1928.

letztere Annahme wahrscheinlicher, daß nämlich drei wirksame Gleitsysteme sich durchkreuzen.

Schubspannung und Abgleitung. Die Dehnung der Kristallstäbe erfolgte mittels einer Zerreißmaschine von Mohr & Federhaff für 1 und 10 t Höchstlast.

Zunächst wurden die Dehnungen mit Hilfe eines Spiegelapparates von 10 mm Meßlänge und nach größeren Verformungen der größte und kleinste Durchmesser bei bestimmten Lasten gemessen.

Die Kurven Last–Querschnitt ($P - f$) und Spannung–Querschnitt ($s - f$) der untersuchten Kristalle sind in Fig. 17 und 18 wiedergegeben. Das Gleiten setzt bei den Messingkristallen meist recht plötzlich ein; allerdings gehen diesem Fließen schon geringe bleibende Dehnungen voraus*. Die Verfestigung ist zunächst gering; bei einigen Kristallen war sogar Lastabfall zu beobachten. Von etwa 5% Reckung ab biegen dann die Kurven scharf aufwärts.

Die Kristalle 3, D und E, die nach Fig. 21 Orientierungen besitzen, bei denen mehrere Gleitsysteme annähernd gleichwertig sind, zeigen schon in Fig. 18 von vornherein einen wesentlich stärkeren Spannungsanstieg als die übrigen Kristalle. Dies hängt sehr wahrscheinlich mit dem oben beschriebenen annähernd gleichen Auftreten mehrerer Gleitsysteme bei den hochsymmetrisch gelagerten Kristallen zusammen. Diese „störenden“ Gleitungen bewirken also eine Spannungserhöhung, die noch deutlicher in den Schubspannung-Abgleitungskurven (Fig. 20) zutage tritt.

Das Einsetzen der zweiten Gleitung macht sich besonders in den Last-Querschnittskurven (Fig. 17) in einem plötzlichen Richtungswechsel bemerkbar. Dabei tritt bei fast allen Kristallen sogar zunächst Lastabfall ein, so daß die Kurven ein Maximum an der betreffenden Stelle aufweisen. Damit hängt auch die schon von Elam beobachtete Entstehung der Einschnürungen zusammen, die sich aber wieder ausstrecken müssen, wenn die Last nach Durchschreiten eines Minimums ansteigt**.

Der verschiedenartige Verlauf der Kurven in Fig. 17 und 18 kann durch Umrechnung der technologischen Größen Zugspannung und Querschnittsänderung in die kristallographischen (wirksame) Schubspannung und Abgleitung bis zu einem gewissen Grade einheitlich dargestellt werden. Dabei entzieht sich nur der Kristallstab D in der Oktaederfläche vorläufig einer Einordnung, dessen durch mehrfache Gleitung verwickeltes Verhalten noch einer näheren Klärung bedarf.

---

* G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

** G. Sachs, Ber. Werkstoffausschuß Ver. D. Eisenhüttenl. Nr. 58, 1925.

Zu Beginn der Abgleitung ist die wirksame Schubspannung

$$\tau = s \cdot \cos\varphi \cdot \cos\varrho \tag{2}$$

an der Streckgrenze, deren Wert für jeden Kristall der Fig. 19 entnommen wurde, nach Tabelle 3 mit recht guter Übereinstimmung konstant $= 1{,}44 \pm 0{,}07$ kg/mm². Die Zugspannung bewegt sich dabei fast in den äußersten möglichen Grenzen 1 : 1,8 (4,9° kg/mm² bei Kristall D und 2,8° kg/mm² bei Kristall M). Nunmehr kann es entsprechend der Auffassung von Schmid* für Kristalle der verschiedensten Systeme, bei

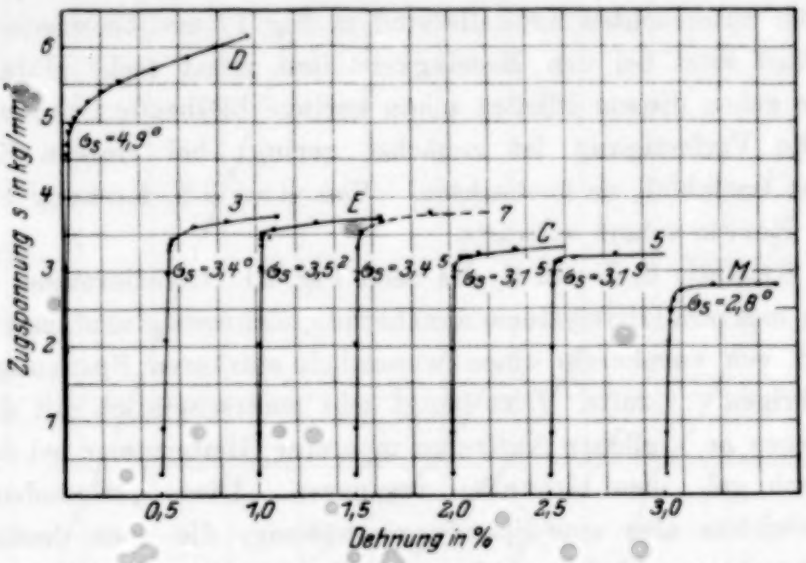


Fig. 19. Verformungskurven von Messingkristallen verschiedener Orientierung bei kleinen Dehnungen.

denen einfache Verhältnisse hinsichtlich Gleitebene und Gleitrichtung vorliegen, als sichergestellt gelten, daß die wirksame Schubspannung die für den Gleitbeginn maßgebende Spannungsgröße ist*.

Als Verformungsgröße, welche die Verfestigung regelt, ist die kristallographische Abgleitung t eingeführt worden**. Für einfache Gleitung gilt

$$t = \frac{\cos\varrho}{\cos\varphi} - \frac{\cos\varrho_0}{\cos\varphi_0} . \tag{3}$$

---

* E. Schmid, Proc. Int. Congr. Applied Mech. Delft S. 342—353, 1925; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1924; M. Georgieff und E. Schmid, ebenda **36**, 759—774, 1926; vgl. auch R. Karnop und G. Sachs, ebenda **49**, 480—497, 1928.

** G. Sachs, ZS. d. Ver. d. Ing. **71**, 577—584, 1927; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927; ZS. f. techn. Phys. **8**, 586—594, 1927; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; vgl. auch E. Schmid, ebenda **40**, 54—74, 1926.

Da der Verformungsvorgang bei den Messingkristallen in mehreren Stadien abläuft, ist hier jedoch jedes einzelne Stadium als unabhängiger Versuch für sich zu behandeln. Man hat dann die Kurven für einen Kristall, die die Abhängigkeit der Schubspannung von der Abgleitung in jedem Stadium wiedergeben, zu der Gesamtkurve des Kristalls aneinanderzusetzen.

Diese Schubspannung-Abgleitungskurven (Fig. 20) fallen nun bis zum Einsetzen der zweiten Gleitung praktisch vollkommen für alle Kristalle

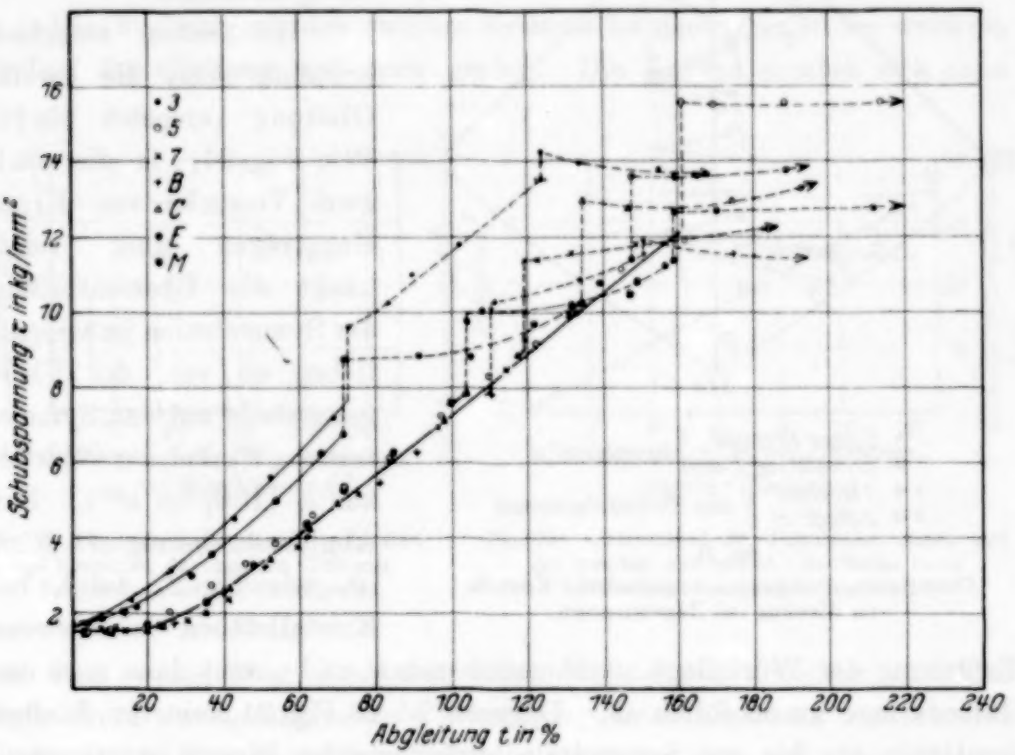


Fig. 20 Schubspannung - Abgleitungskurven von Messingkristallen.
(Vom ersten Wechsel des Gleitmechanismus ab sind die Kurven gestrichelt.)

zusammen, bei denen keinerlei Störungen durch mehrfache Gleitungen beobachtet wurden. Dagegen verlaufen die Kurven für die hochsymmetrisch orientierten Kristalle bis zu 50 % höher. Die Störungen zu Beginn der Versuche, die im stellenweisen Auftreten mehrerer Gleitsysteme (Fig. 13) in Erscheinung treten, haben also in den ersten Dehnungsstufen eine starke Verfestigung des danach wirksamen Gleitsystems zur Folge, die sich bei weiterem Gleiten erhält. Allerdings wird nach Auswirkung dieser zusätzlichen Verfestigung (bei etwa 10 % Abgleitung) im weiteren Verlauf der Gleitung der Unterschied gegenüber den anderen Kurven verhältnismäßig wieder geringer.

Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den schon früher an Aluminium beobachteten† Verhältnissen.

Die Verfestigungskurve der Messingkristalle verläuft aber ganz anders als bei Aluminium. Nach sehr geringen Spannungsänderungen im Beginn steigt hier die Schubspannung fast geradlinig mit der Abgleitung an, während bei Aluminium die Verfestigung zu Beginn am stärksten ist und dann stetig abnimmt.

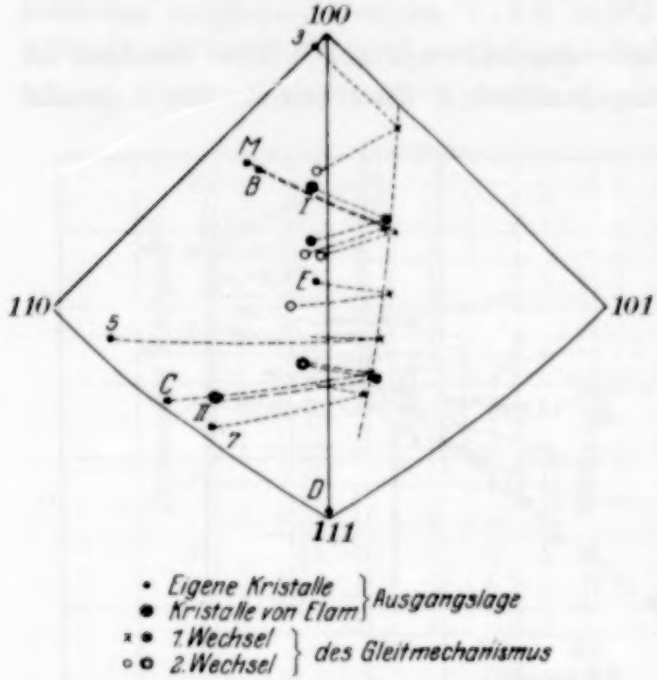


Fig. 21.
Orientierungsänderungen verschiedener Kristalle von Messing bei Zugversuchen.

Wie schon mehrfach erwähnt, setzt die zweite Gleitung verspätet ein††. Wie Fig. 21, in die auch zwei Versuche von Elam eingetragen sind, zeigt, hängt die Überschreitung der Symmetralen im wesentlichen ab von der Übergangsstelle auf den Symmetralen (Winkel zur Würfelkante [100] = α^{**}). Der Abgleitungsbetrag Δt dabei ist, wie Fig. 22 zeigt, bei Kristallstäben in weiterer Umgebung der Würfellage annähernd konstant und nimmt dann nach der Oktaederlage zu erheblich ab. Dagegen ist in Fig. 21 keinerlei Einfluß der Größe des bis zur Symmetrale zurückgelegten Weges zu erkennen, der z. B. für Kristall 5 über 20°, für Kristall 3 und E nur 2° beträgt.

Bei Einsetzen der zweiten Gleitung ist also die Schubspannung auf diesem System wesentlich höher als auf dem zuerst wirksamen Gleitsystem. Daher äußert sich der Wechsel des Gleitmechanismus in den

---

† R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. techn. Phys. **8**, 586—594, 1927.

†† Andeutungen eines zweiten Gleitflächensystems sind verschiedentlich schon bald nach Überschreitung der Symmetralen beobachtet worden. Die Folgen hiervon sind nicht näher untersucht, sondern als vernachlässigbar angesehen worden. Das Einsetzen der zweiten Gleitung ist also erst bei der plötzlichen Kraftänderung (Fig. 17), wobei gleichzeitig auch das zweite Gleitsystem deutlich hervortritt, angenommen worden. Diese Annahme führt, wie Fig. 21 zeigt, zu einer guten Übereinstimmung mit den Versuchen von Elam.

Schubspannung-Abgleitungskurven (Fig. 20) in einer sprunghaften Erhöhung der wirksamen Schubspannung vom Wert τ_1 auf dem ersten System auf τ_2 auf dem zweiten. Nach Tabelle 3 und Fig 23 ist dabei der verhältnismäßige Spannungsunterschied

$$\frac{\Delta\tau}{\tau_m} = \frac{1}{2}\cdot\frac{\tau_2-\tau_1}{\tau_2+\tau_1}$$

mit recht guter Annäherung konstant*.

Durch Gleitung auf einer Gleitfläche werden also die diese Gleitfläche durchkreuzenden um 25% stärker verfestigt als die wirksame.

Die Verfestigung des zweiten Systems ist nach Fig. 20 im weiteren Verlauf der Gleitung nur noch gering. Die Kurven erheben sich dann

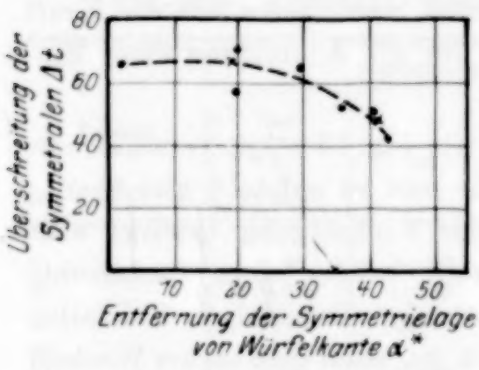


Fig. 22. Überschreitung der Symmetralen bei Einsetzen der zweiten Gleitung. (Δt in %, α^* in Winkelgrad.)

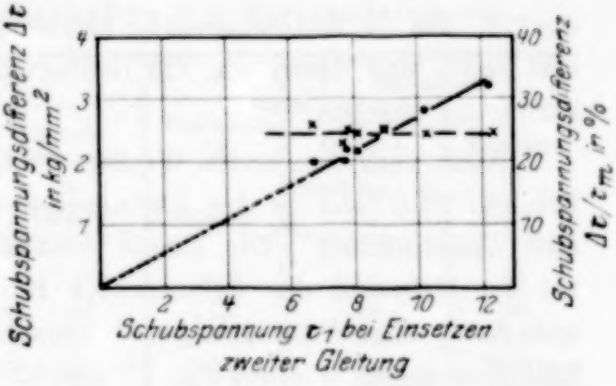


Fig. 23. Unterschied der Schubspannungen auf der zweiten und ersten Gleitfläche beim Einsetzen der zweiten Gleitung.

nur noch wenig über den horizontalen Verlauf und schneiden zum Teil sogar trotz der sprunghaften Verfestigung beim Einsetzen der zweiten Gleitung die Kurven solcher Kristalle, die sehr weit auf einem System gleiten.

Das Wiedereinsetzen der ersten Gleitung geht ebenfalls unter einer gewissen Spannungserhöhung (Fig. 20) bzw. Überschreiten der Symmetrielage (Fig. 21) vor sich. Diese sind jedoch erheblich geringer als beim ersten Wechsel des Gleitsystems. Eine Verfestigung tritt weiterhin kaum noch ein; die Kurven fallen nach der zweiten Überhöhung meistens etwas ab. Eine quantitative Erfassung dieser letzten Vorgänge ist bisher nicht möglich gewesen, da die Genauigkeit der berechneten Größen nach mehrfachem Wechsel des Gleitmechanismus wegen der Unsicherheit der

* Vielleicht könnte der Fig. 23 ein geringer Abfall mit zunehmender Schubspannung entnommen werden.

Anfangsorientierung und der Umkehrpunkte nur noch gering ist. Bei einigen Kristallen fällt auch der zweite Wechsel des Gleitmechanismus schon in die Brucheinschnürung.

Bei den Messingkristallen werden also im Gegensatz zu Aluminium und auch Kupfer, Gold und Silber* die nicht in Wirksamkeit befindlichen Gleitflächen stärker verfestigt als die gerade wirksamen, ähnlich wie es an Zinn und Zink schon festgestellt ist**. Dafür ist aber die Verfestigung nach Ablösung des einen Gleitsystems durch ein anderes teilweise so gering, daß die Verfestigungskurve weiterhin unter die bei einfacher Gleitung herabsinkt.

Der Bruch. Die Brucheinschnürung der Messingkristalle bildete sich hier spätestens mit dem zweiten Wechsel des Gleitmechanismus aus***. Da die Schubspannung hierbei abfiel, verringerte sich die Kraft erst recht, und damit war die Bedingung für die Ausbildung einer Einschnürung gegeben ****.

Auch nach dem ersten Wechsel tritt, wie Fig. 17 zeigt, verschiedentlich ein Stillstand in der Lastanzeige ein und es entsteht gleichzeitig eine Einschnürung. Die darauf einsetzende Verfestigung bewirkt aber bei der Mehrzahl der untersuchten Kristalle wieder einen Lastanstieg und damit eine Ausglättung der Einschnürung. Bei einigen Kristallen fällt aber schon, wie aus Fig. 17 ersichtlich ist, nach dem ersten Wechsel die Last allmählich ab und es bildet sich die Brucheinschnürung aus.

Diese Einschnürung, welche die Dehnung der Kristalle im wesentlichen abschließt, kann also je nach der Orientierung nach dem ersten oder dem zweiten Wechsel entstehen. Nur in Ausnahmefällen geht nach Fig. 17 die Last stetig durch ein Maximum, womit allgemein die Bedingung für die Ausbildung einer Einschnürung gegeben ist. Die wenigen untersuchten Kristalle gestatten noch nicht, die Orientierungsgebiete für die verschiedenen Fälle gegeneinander abzugrenzen und damit die Abhängigkeit der Dehnung (Tabelle 3) von der Orientierung (Dehnungskörper) vollständig festzulegen. Ein breiter Bereich, der sich im Lagendreieck (Abb. 21) von der Würfelkante 100 bis zur Würfeldiagonalen 111

---

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 289—296, 1926.

** M. Polanyi, ZS. f. Krist **61**, 49—57, 1925; E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54—74, 1926.

*** Aus den Angaben von Elam kann vielleicht entnommen werden, daß dort bei einigen Kristallen erst nach dem dritten Wechsel die endgültige Brucheinschnürung entsteht.

**** Vgl. G. Sachs, Ber. Werkstoffausschuß Ver. D. Eisenhüttenl. Nr. 58, 1925.

erstreckt, umfaßt die Kristalle, die erst nach dem zweiten Wechsel des Gleitmechanismus reißen. Und da die Kristalle an der Grenze dieses Bereiches zum übrigen Teil des Lagerdreiecks jedesmal den größten Weg bis zum Wechsel zurückzulegen haben, reißen sie auch nach der größten Dehnung. Da aber allgemein die Laststeigerung nach dem ersten Wechsel gering ist, ist die Dehnung sehr empfindlich gegen Störungen. Die Werte von Elam für zwei Kristalle liegen z. B. wesentlich über den hier für ähnlich gelegene Kristalle festgestellten, was mit den hier festgestellten Baufehlern zusammenhängen wird. Bei einigen Kristallen ist es auch schwierig, zu entscheiden, ob die Dehnung des größeren Stab-

Tabelle 3. Festigkeitseigenschaften von Messingkristallen.

Kristall	Streckgrenze: Zugspannung s_s kg/mm²	τ/s	Streckgrenze: Schubspannung τ_s kg/mm²	Festigkeit σ_B kg/mm²	Höchstlast: Querschnittsverminderung q_h %	Höchstlast: Dehnung δ_h %
3	$3{,}4^{6}$	$0{,}42^{9}$	$1{,}4^{6}$	15,8	40	67
5	$3{,}1^{9}$	$0{,}45^{2}$	$1{,}4^{4}$	17,2	49	96
7	$3{,}4^{5}$	$0{,}41^{7}$	$1{,}4^{4}$	18,1	53	111
B	—	—	—	12,9	50	100
C	$3{,}1^{5}$	$0{,}43^{8}$	$1{,}3^{8}$	17,3	41 (60)	76(153)
D	$4{,}9^{0}$	$0{,}28^{0}$	$1{,}3^{7}$	32,9	~ 55	~122
E	$3{,}5^{2}$	$0{,}45^{0}$	$1{,}5^{8}$	15,3	45	82
M	$2{,}8^{0}$	$0{,}49^{8}$	$1{,}3^{9}$	13,0	51,5	106
			$1{,}4^{4} \pm 0{,}0^{7}$			

Kristall	Schubspannungsänderung bei Einsetzen der zweiten Gleichung *: τ_1 kg/mm²	τ_2 kg/mm	$\Delta\tau$ kg/mm	$\frac{\Delta\tau}{\tau_m}$ %	Überschreitung der Symmetrale: a^*	Δt
3	7,6	9,6	2,0	23	$3{,}0^{0}$	63
5	12,2	15,6	3,4	24^{5}	35,8	53
7	8,9	11,4	2,5	25	43,0	41
B	8,0	10,2	2,2	24^{5}	19,8	65
C	10,2	13,0	2,8	24	40,3	46
D	—	—	—	—	—	—
E	6,7	8,7	2,0	26	29,3	63
M	7,8	10,0	2,2	25	19,7	58
				25 ± 1		

* Bedeutung der Bezeichnungen siehe Text.

teiles oder die wesentlich höhere des ziemlich ausgedehnten Einschnürungsbereiches als Dehnung des betreffenden Kristalles anzusprechen ist.

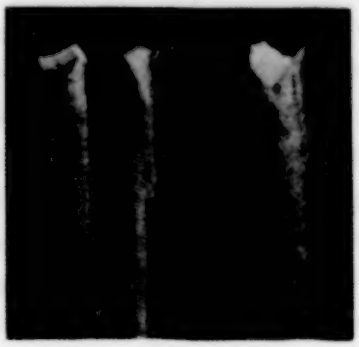
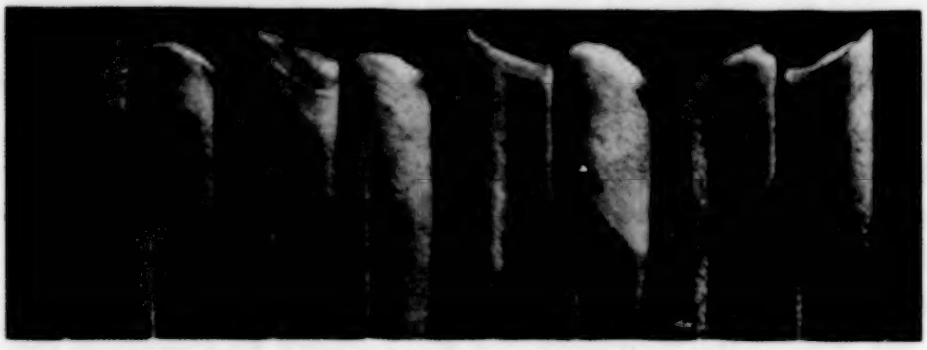


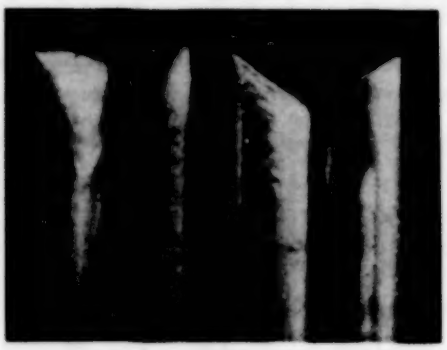
Fig. 24. Bruchflächen von Kristall D in Oktaederlage.

Fig. 25. Bruchfläche von Kristall 5.



M E 7 C

Fig. 26. Eigenartige Bruchflächen von Messingkristallen. (Nat. Größe.)



3 E

Fig. 27. Bruchflächen von Messingkristallen mit doppelter Schneide.

Eine Berechnung des Dehnungskörpers, wie sie bei Aluminium durchgeführt ist*, wird durch diese Verwicklungen sehr erschwert.

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

Grundsätzlich besteht aber diese Möglichkeit durchaus, wenn außer der Bedingung für das Einsetzen der zweiten Gleitung noch die weitere Verfestigung zuverlässig bekannt wäre.

Die Festigkeit (Tabelle 3) ist von dem Umstand, daß der Eintritt der Einschnürung entweder nach dem ersten oder dem zweiten Wechsel der Gleitung eintritt, weniger abhängig, da der Lastzuwachs in diesem Stadium gering ist. Eine rechnerische Erfassung scheitert jedoch vorläufig daran, daß der widerstandssteigernde Einfluß der störenden Gleitbewegungen bei hochsymmetrischen Orientierungen noch nicht im ganzen Umfang erfaßt ist. Dadurch biegt sich die Oberfläche eines Festigkeitskörpers in der Nähe solcher Lagen zu einem scharfen Grat auf. Der Festigkeitskörper dürfte im übrigen ganz ähnlich wie bei Aluminium aussehen, wo diese Erscheinung ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, beobachtet worden ist.

Während es aber bei Aluminium im wesentlichen mechanische Überlegungen waren, die aus dem stetigen Verlauf der Verfestigungskurve Festigkeit und Dehnung zu berechnen gestatteten, werden bei Messing der Höchstwert der Last und der Beginn der Brucheinschnürung hauptsächlich durch einen Wechsel im kristallographischen Verhalten bestimmt.

Auch die Ausbildung des Bruches ist von der Orientierung gesetzmäßig abhängig. Abgesehen von dem eigenartigen, seiner dreizähligen Lage entsprechenden Bruch (Fig. 24) des Kristalls D in der Oktaederlage sowie auch dem des Kristalls 5 in der Nähe der Flächendiagonale (Fig. 25), treten nur zwei Bruchformen (Fig. 26 und 27) mit Übergängen auf. Am häufigsten ist die schon beschriebene* eigentümliche ungleichartige Ausbildung der beiden Stabhälften, die nach Fig. 26 von Fall zu Fall nur wenig verschieden ausfällt. Die andere Bruchform (Fig. 26) besteht beiderseitig aus einer eingekerbten Schneide, ähnlich wie bei Aluminium**. Der Kristall E bildete einmal die eine Bruchform, ein zweites Mal die andere; der Bruch des Kristalls C ließ einmal auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Kristalls 5 erkennen.

Eine wirkliche Klärung des Bruchvorganges ist bisher nicht gelungen. Es steht nur fest, daß er als Folge starker Gleitungen anzusprechen ist. In der Nähe des Bruches beginnen, wie Fig. 26 und 27

* G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

** R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

zeigen, die Gleitlinien meist aufzuklaffen und die Begrenzungen der Bruchstelle folgen teilweise solchen Anrissen. Bemerkenswert ist noch dabei, daß die Gleitebenen in der Nähe der Bruchstelle stark gebogen sind. Vom Anbruch bis zur endgültigen Trennung gehen dann noch unter starkem Lastabfall Verformungen vor sich, die die endgültige Gestalt des Bruches bestimmen und noch nicht erfaßt worden sind.

Für die Unterstützung der Untersuchung sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu besonderem Danke verpflichtet. Bei der Durchführung der Versuche hat Herr Böhme wertvolle Mitarbeit geleistet. Mancherlei Anregung verdanken wir der Aussprache mit Frhrn. v. Göler.

Zum allgemeinen Kosinussatz*.

Von **H. Boegehold** und **M. Herzberger** in Jena.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juni 1928.)

Der Kosinussatz für die gleichförmige Abbildung eines Linienstückchens, der bisher nur für die Fälle ausgesprochen war, daß die Abbildung scharf ist, oder daß die bildseitigen Kaustiken durch Parallelverschiebung auseinander hervorgehen, wird für den Fall beliebig zueinander liegenden kongruenten Kaustiken ausgesprochen und bewiesen. Einige wichtige Sonderfälle werden besonders behandelt.

Man kann dem allgemeinen Kosinusgesetz die folgende Form geben:

Allgemeiner Kosinussatz. Zwei benachbarten Dingpunkten O und O_1 mögen im Bildraum kongruente Kaustiken $P'\,Q'\,R'$ und $P_1'\,Q_1'\,R_1'$ entsprechen, wobei P' und P_1', Q' und Q_1', R' und R_1' Punkte sein sollen, die bei einem Aufeinanderlegen der Kaustiken zusammenfallen würden. Dann ist:

$$n'\,P'\,P_1'\cos\varepsilon_P' - n\,O\,O_1\cos\varepsilon_P = n'\,Q'\,Q_1'\cos\varepsilon_Q' - n\,O\,O_1\cos\varepsilon_Q, \quad (1)$$

wo $\varepsilon_P, \varepsilon_P'$ die Winkel sind, die ein Strahl $(O\,P')$ mit den Linienstückchen $(O\,O_1$ und $P'\,P_1')$ bildet.

Man kann Gleichung (1) auch schreiben

$$n'\,dl'\cos\varepsilon' - n\,dl\cos\varepsilon = \text{const.} \quad (1\,a)$$

Wenn die bildseitigen Kaustiken in einen Punkt entarten, ist in Gleichung (1a) dl' für alle Strahlen eine Konstante, nämlich die Länge des bildseitigen Geradenstückchens $P'\,P_1'$, und ε' ist der Winkel der Strahlen mit der festen Richtung $P'\,P_1'$.

Für diesen Fall hat wohl H. Boegehold** 1924 zuerst einen schlüssigen Beweis des Kosinussatzes gegeben.

---

* Die Anregung zu dieser Arbeit entspringt einer unveröffentlichten Arbeit von Herrn Dr. Lucke, abgeliefert am 15. April 1928, die uns auf seinen Wunsch zur Einsicht gegeben wurde. Herr Dr. Lucke hatte von Herrn Prof. Jentzsch als schriftliche Arbeit zum Staatsexamen die Aufgabe gestellt bekommen, den Kosinussatz historisch und kritisch darzustellen. Seine Kritik an den bisherigen Beweisversuchen des allgemeinen Satzes waren der unmittelbare Anlaß für uns, diese allgemeinen Fragen wieder in Angriff zu nehmen.

** Czapski-Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente. 3. Aufl., 1924, S. 230—232. Das Verfahren ist eine Verallgemeinerung eines von A. E. Conrady 1905 für die Sinusbedingung gegebenen Beweises. Ferner wird im Czapskischen Lehrbuch darauf verwiesen, daß die Kosinussätze von M. Thiesen (1892) und H. Bruns (1895) als Sonderfälle erscheinen. Einen weiteren Beweis auch für die Umkehrung des Satzes gibt H. Boegehold in der Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 107—108, 1924.

Einen allgemeineren Sonderfall erhält man, wenn man annimmt, daß die Bildkaustiken auseinander durch Parallelverschiebung hervorgehen. Auch dann ist dl' eine Konstante, und auch dann wird der Winkel ε' von einer festen Richtung (der Richtung der Parallelverschiebung) aus gezählt. Es sei hier auf die Arbeiten von T. Smith* (1922 und 1925) verwiesen, wo folgender Satz bewiesen ist:

Betrachtet man die — im allgemeinen — dreifach unendliche Mannigfaltigkeit von Strahlen, die in einem optischen System einer Gleichung der Form

$$n' \beta' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon = q \qquad (2)$$

genügen, wobei ε und ε' die Strahlwinkel gegen je eine feste Richtung sind, q eine Konstante ist, dann entspricht der infinitesimal um den Betrag dl gegen die feste Richtung im Dingraum verschobenen Strahlenmannigfaltigkeit optisch (bis auf Größen höherer Ordnung) eine Strahlenmannigfaltigkeit, die aus den Bildstrahlen hervorgeht, indem man sie um die Strecke $dl' = \beta\, dl$ entlang der festen Richtung im Bildraum verschiebt.

Smith versuchte auch die Umkehrung zu beweisen [daß allgemein eine Kosinusbeziehung der Form (2) bestünde, wenn parallelen, dreifach unendlichen Strahlenmannigfaltigkeiten des Dingraumes im Bildraum parallele Strahlenmannigfaltigkeiten entsprechen], jedoch ist dieser Teil seines Beweises, in dem Smith irrtümlich annahm, daß eine dreifach unendliche Strahlenmannigfaltigkeit eine Kaustik habe, nicht einwandfrei.

E. Lihotzky und M. Herzberger** haben auf der Physikertagung 1927 in Kissingen eine allgemeinere Bedingung aufgestellt, die für den Fall, daß die Ausgangskaustik symmetrisch ist, den Satz (1a) für Parallelverschiebung als Sonderfall enthält. Ein Versuch von Herzberger***, den Beweis für die Gültigkeit der Kosinusbeziehung bei Parallelverschiebung und beliebiger Ausgangskaustik zu erbringen, ist nicht genügend weit durchgeführt; auch konnte die Berufung auf die Arbeit von C. Carathéodory**** leicht zu Mißverständnissen führen.

---

* Trans. Opt. Soc. London **24**, 31—40, 1922/23 und **26**, 281—286, 1924/25. In der zweiten Arbeit werden die Einwendungen besprochen, die von den Verfassern des vorliegenden Aufsatzes erhoben waren, auch wird auf einen älteren Meinungsaustausch aus dem Jahre 1912 verwiesen, der uns augenblicklich nicht zugänglich ist. Die zweite Arbeit ist übersetzt von A. Driesen, Central-Ztg. f. Opt. u. Mech. **48**, 217—219, 1927, siehe hierzu auch den Herzbergerschen Artikel (s. die folgenden beiden Anmerkungen).

** Siehe ZS. f. angew. Math. u. Mech. **7**, 455—457, 1927.

*** Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **48**, 231—232, 1927.

**** Münch. Sitz.-Ber. 1926, S. 1—18.

Wir haben uns daher noch einmal mit dem Satze beschäftigt, indem wir ihn zugleich in der oben angeführten Weise verallgemeinerten, d. h. indem wir bildseitig nicht parallele, sondern allgemein kongruente Kaustiken annahmen. In diesem Falle ist die Größe dl' nicht eine Konstante, sondern die Länge der von Punkt zu Punkt gesetzmäßig wechselnden Verbindungslinie homologer Punkte, und der Winkel ε' wird nicht gegen eine feste Richtung, sondern gegen die von Strahl zu Strahl wechselnde Richtung der Verbindungslinie homologer Punkte gezählt.

Wir werden für diesen allgemeinen Satz zwei Beweise angeben, von denen sich der erste einfachere an den Smithschen Gedankengang anschließt, während der zweite eine Richtigstellung und Ausführung der Herzbergerschen Beweisführung gibt.

Man betrachte zwei beliebige von O ausgehende Strahlen. Sie mögen die Bildkaustik in P' und Q' berühren. Seien P_1' und Q_1' die P' und Q' auf der Nachbarkaustik entsprechenden Punkte. Dann gibt es nach unserer Voraussetzung zwei vom Nachbarpunkte O_1 ausgehende Strahlen, die die O_1 entsprechende, der anderen kongruente Bildkaustik in P_1' und Q_1' berühren.

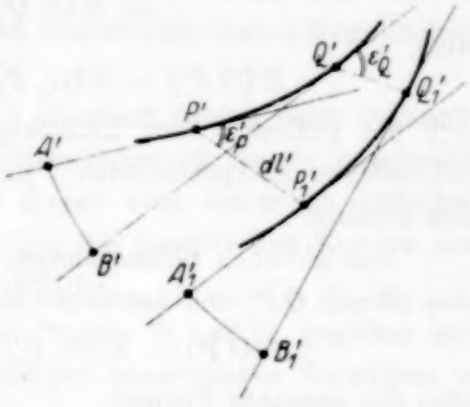


Fig. 1.
Beweis des allgemeinen Kosinussatzes. Die Strahlen sind nur auf der Bildseite gezeichnet. Die Strahlen $A'P'$ und $B'Q'$ gehen dingseitig durch O, $A_1'P_1'$ und $B_1'Q_1'$ durch O_1. $P'Q'$ und $P_1'Q_1'$ sind Stücke der nach der Voraussetzung kongruenten kaustischen Flächen, A', B' und A_1', B_1' Schnittpunkte mit kongruenten Wellenflächen. $P'P_1'$, QQ_1' sind (verschiedene) Werte von dl', mit ε' sind die (veränderlichen) Winkel der Strahlen gegen diese Strecken bezeichnet.

Über die Art, wie diese zwei von O bzw. O_1 ausgehenden Strahlen im Bildraum zueinander liegen, wird nichts vorausgesetzt.

Wir betrachten bildseitig eine beliebige Wellenfläche für die von O ausgehenden Strahlen. Sie treffe unser Strahlenpaar in A' und B'. A_1' und B_1' seien entsprechende Punkte auf den von O_1 ausgehenden Strahlen, also wegen der Kongruenz der Kaustiken auch Punkte, die auf ein und derselben Wellenfläche für die von O_1 ausgehenden Strahlen liegen. Dann folgt aus den Eigenschaften der Wellenflächen, wenn unter $E(AB)$ die Länge des Lichtweges $\left(\int_A^B n\,ds$, „Eikonal“$\right)$ zwischen A und B verstanden wird:

$$\left.\begin{aligned} E(OA') &= E(OB'), \\ E(O_1A_1') &= E(O_1B_1'). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wegen der Kongruenz der Kaustiken folgt für entsprechende Punkte:

$$\left.\begin{aligned} E(A'P') &= E(A_1'P_1'), \\ E(B'Q') &= E(B_1'Q_1'), \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

daraus endlich

$$\begin{aligned} E(OP') - E(O_1P_1') &= E(OA') + E(A'P') - E(O_1A_1') - E(A_1'P_1') \\ &= E(OA') - E(O_1A_1') = E(OB') - E(O_1B_1') \\ &= E(OB') + E(B'Q') - E(O_1B_1') - E(B_1'Q_1') \\ &= E(OQ') - E(O_1Q_1'), \end{aligned}$$

also

$$E(OP') - E(O_1P_1') = E(OQ') - E(O_1Q_1'), \tag{5}$$

d. h. die Differenz der Lichtwege zwischen den Ausgangspunkten und bildseitigen entsprechenden Punkten ist unabhängig von der Auswahl des Strahls.

Aus üblichen Betrachtungen (man fälle von O_1 und P_1' die Lote auf den Strahl OP' und betrachte sie als Stücke einer Wellenfläche) folgt

$$E(OP) - E(O_1P_1') = n'\cos\varepsilon'\,dl' - n\cos\varepsilon\,dl, \tag{6}$$

also die gesuchte Formel

$$n'\,dl'\cos\varepsilon' - n\,dl\cos\varepsilon = \text{const.}, \tag{7}$$

wo dl' von ε abhängt und gleich der Entfernung $P'P_1'$, $Q'Q_1'$ entsprechender Punkte ist, während ε' immer der Winkel zwischen Strahl und dieser, ihre Richtung im allgemeinen Falle immer ändernden Verbindungslinie ist.

Es war bei diesem einfachsten Beweis an keiner Stelle davon Gebrauch gemacht worden, daß die betrachtete Strahlenmannigfaltigkeit zweifach unendlich war. Satz und Beweis gelten daher auch für einfach unendliche Strahlenmannigfaltigkeiten; nur muß dann im Wortlaut des Beweises statt von einer kaustischen Fläche von einer kaustischen Linie (Striktionslinie) gesprochen werden.

Hier würde der Satz folgenden Wortlaut haben:

Kosinussatz für einfach unendliche Strahlensysteme. Gegeben sei ein von O ausgehender (nicht unbedingt rotationssymmetrischer) Strahlenkegel; ihm entspreche bildseitig eine Regelfläche, deren kaustische Kurve (Striktionslinie) durch $P'Q'R'$ gehe. Ein von O_1' ausgehender Strahlenkegel bilde bildseitig eine Regelfläche, deren Striktionslinie $P_1'Q_1'R_1'$ kongruent der ersten sei; dann gilt für alle Strahlen des von O ausgehenden Kegels

$$n'\cos\varepsilon'\,dl' - n\cos\varepsilon\,dl = \text{const.}$$

Der zweite Beweis macht Gebrauch von den Eigenschaften zweifach unendlicher Strahlenbündel. Die Gesamtheit der von O ausgehenden

Strahlen* ist bildseitig eine Geradenmannigfaltigkeit, die zwei Flächen, die kaustischen Flächen, berührt. Die Strahlen eines solchen Normalensystems lassen sich nun nach bekannten Sätzen zerlegen in zwei Scharen abwickelbarer Regelflächen.

Eine solche abwickelbare Regelfläche ist dadurch gekennzeichnet, daß ihre kaustische Kurve (Striktionslinie) von allen Strahlen der Regelfläche berührt wird.

Wir wollen die Strahlen durch Parameter u, v so kennzeichnen, daß $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$ die beiden Scharen von abwickelbaren Regelfächen bilden.

Die kaustischen Kurven der Schar $u = \text{const.}$ bilden dann bekanntlich die eine kaustische Fläche, während diese Schar die zweite kaustische Fläche in Kurven durchstößt, die auf dieser eine Schar geodätischer Linien bilden. In derselben Weise erfüllen die kaustischen Kurven der Schar $v = \text{const.}$ die zweite kaustische Fläche.

Es seien nun wieder dingseitig zwei Punkte O und O_1 gegeben und zwei Paare von Strahlen, die die bildseitigen kongruenten Kaustiken in entsprechenden Punkten P', P_1' und Q', Q_1' berühren. Es mögen die Strahlenpaare bildseitig denselben abwickelbaren Regelscharen angehören. Dann kann man von O längs des einen Strahles nach P', von P' entlang den unendlich kleinen Stückchen der Tangenten an die kaustische Kurve der abwickelbaren Regelflächen — auch das sind Strahlen unseres Systems — nach Q', von Q' auf dem in Q' mündenden Strahl zurück nach O den Weg des Lichtes verfolgen; dann ist

$$E(O\,P') + E(\overset{\frown}{P'\,Q'}) + E(Q'\,O) = 0, \tag{8}$$

ebenso

$$E(O_1\,P_1') + E(\overset{\frown}{P_1'\,Q_1'}) + E(Q_1'\,O_1) = 0.$$

Selbstverständlich ist der Lichtweg über die kongruenten krummen Strecken gleich, also

$$E(\overset{\frown}{P'\,Q'}) = E(\overset{\frown}{P_1'\,Q_1'}). \tag{9}$$

Daraus folgt, wie im ersten Beweis,

$$E(O\,P') - E(O\,Q') = E(O_1\,P_1') - E(O_1\,Q_1') \tag{10}$$

oder

$$E(O\,P') - E(O_1\,P_1') = E(O\,Q') - E(O_1\,Q_1'), \tag{10a}$$

also

$$n'\,dl'\cos\varepsilon' - n\,dl\cos\varepsilon = \text{const.} \tag{10b}$$

---

* Siehe z. B. A. Gullstrand, Arch. f. Opt. 1908, S. 9 ff.

Die Bedingung, daß die beiden gewählten Strahlen auf einer abwickelbaren Regelfläche liegen, bedeutet keine Einschränkung, denn wir können immer einen Strahl finden, der mit jedem der beiden Strahlen auf einer abwickelbaren Regelfläche liegt.

Seien u_1, v_1 und u_2, v_2 die Koordinaten zweier beliebig gewählter Strahlen, so genügt jeder der beiden Strahlen u_1, v_2 oder u_2, v_1 obiger Bedingung.

Als Sonderfälle sind im allgemeinen Satz die Fälle enthalten, wo die Nachbarkaustik bildseitig aus der Ausgangskaustik durch Parallelverschiebung, und wo sie aus ihr durch Drehung um eine feste Achse hervorgeht. Den allgemeinsten Fall kann man sich bekanntlich aus zwei solchen Bewegungen — einer sogenannten Schraubung — entstanden denken.

Wir wollen diese beiden Fälle noch besonders betrachten. Im ersten Falle ist dl' konstant. Also auch

$$\frac{dl'}{dl} = \beta'. \tag{11}$$

Gleichung (1a) schreibt sich

$$n' \beta' \cos \varepsilon' - n \cos \varepsilon = \text{const.} \tag{12}$$

Für einen Unterfall können wir unseren Satz hier aus den Huygens-Helmholtz-Straubelschen Gleichungen durch Integration ableiten. Wir bringen auch diesen Beweis noch, da er die Bedeutung der Umkehrung unseres Satzes, der energetischer Natur ist, deutlich zeigt.

Gegeben sei eine optische Flächenfolge, die alle die Strahlen, die von den Punkten eines Linienelementes ausgehen und in ein und derselben das Linienelement enthaltenden Ebene liegen, so bricht, daß die Bildstrahlen alle wieder in einer Ebene liegen. Das ist z. B. der Fall für die Strahlen in der Meridianebene einer ausgerichteten Linsenfolge. Ferner sei vorausgesetzt, daß die den Punkten des Linienelementes entsprechenden kaustischen Kurven parallel sind.

Dann können wir uns im Bildraum eine Blende im Unendlichen denken. Durch jeden Punkt dieser Blende geht ein bildseitig paralleles Strahlenbüschel. Wir greifen das durch Q' gehende, zu dem Bildstrahle parallele (Hauptstrahlen-) Büschel heraus. Entlang diesen Hauptstrahlen wird das Linienelement $O O_1$ abgebildet auf $Q Q_1'$. Es gilt nun nach den Huygens-Helmholtz-Straubelschen Sätzen

$$n' dl' \sin \varepsilon' d\varepsilon' = n dl \sin \varepsilon d\varepsilon. \tag{13}$$

Nun ist in unserem Falle

$$\frac{dl'}{dl} = \beta' \tag{14}$$

für alle Strahlen konstant, also

$$d(n'\beta'\cos\varepsilon') = d(n\cos\varepsilon), \tag{15}$$

oder integriert

$$n'\beta'\cos\varepsilon' - n\cos\varepsilon = \text{const.} \tag{16}$$

Hier können wir nun die Bedeutung der Umkehrung unseres Satzes zeigen. Gelte für alle von O kommenden Strahlen Gleichung (16), so können wir differenzieren. Man findet Gleichung (13), die sich nun folgendermaßen deuten läßt. Durch die im Unendlichen angebrachte punktförmige Blende wird von unserem Linienelement $O\,O_1$ in Q' ein Bild entworfen, dessen Größe, auf die feste Richtung im Bildraum projiziert, gleich $Q'\,Q_1'$ ist. Damit ist noch nicht gesagt, daß sich in Q_1' ein Punkt der Nachbarkaustik befindet. Doch wird die dem Punkte O_1 entsprechende Kaustik sich bei Gültigkeit von Gleichung (16) nur um Größen höherer Ordnung von der parallelverschobenen Kaustik unterscheiden können.

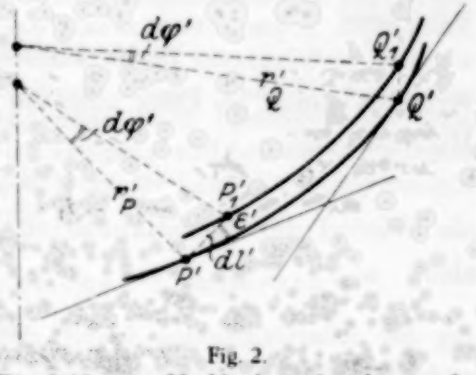


Fig. 2.
Die bildseitige Nachbarkaustik geht aus der Ausgangskaustik durch Drehung um eine Achse hervor. Mit dem von Punkt zu Punkt der Ausgangskaustik veränderlichen r' sind die gleichen Abstände homologer Punkte (P', P_1' ...) von der Drehachse bezeichnet, $d\varphi'$ ist der (konstante) Drehwinkel. Die übrigen Bezeichnungen wie in Fig. 1.

Wir betrachten jetzt den zweiten Fall: Drehung um eine feste Achse*.

Sei r' das Lot von einem beliebigen Punkte der Kaustik auf die Achse, $d\varphi'$ der Drehungswinkel, dann wird

$$dl' = r'\,d\varphi', \tag{17}$$

und Gleichung (1a) ergibt

$$n\cos\varepsilon\,dl - n'\cos\varepsilon'\,r'\,d\varphi' = \text{const.} \tag{18}$$

Man kann die punktförmige Kaustik O_1 im Dingraum sich auch entstanden denken durch Drehung um eine beliebige, in der Richtung zu OO_1

* Die Drehung um einen Punkt ist im Falle der axialen Kaustik von H. Boegehold behandelt worden (Trans. Opt. Soc. London **26**, 287—288, 1924/25). Die Gleichungsform stimmt mit (19) überein. Es folgt die bekannte Verallgemeinerung der Abbeschen Sinusbedingung durch Lihotzky und Staeble (Isoplanasiebedingung). Wiener Ber. **128** [2a], 85—90, 1919; Münch. Sitz.-Ber. 1919 S. 163—196.

senkrechte und zu ihr windschiefe Gerade. Sei r die (feste) Entfernung von O bis zu der Geraden, so ergibt sich

$$n \cos \varepsilon \, r \, d\varphi - n' \cos \varepsilon' \, r' \, d\varphi' = \text{const.} \tag{19}$$

Als Beispiel betrachten wir hier die Abbildung durch eine ausgerichtete Flächenfolge für ein beliebiges sagittales Linienstückchen (senkrecht zur Meridianebene). Hier entsprechen Strahlen in der Meridianebene ($\varepsilon = 90^0$) nach dem Durchgang durch das Flächensystem wieder Strahlen in der Meridianebene ($\varepsilon' = 90^0$). Außerdem ist wegen der Rotationssymmetrie die Kaustik für den Nachbarpunkt aus der Ausgangskaustik einfach durch Drehen um die Achse hervorgegangen. Gleichung (19) wird hier

$$n' \cos \varepsilon' \, r' \, d\varphi' = n \cos \varepsilon \, r \, d\varphi, \tag{20}$$

wenn wir auch im Dingraum als Drehungsachse die Systemachse nehmen. Hier ist noch

$$d\varphi = d\varphi' \tag{21}$$

als Winkel der Meridianebenen für Ausgangspunkt und Nachbarpunkt, also

$$r' = \frac{n \cos \varepsilon}{n' \cos \varepsilon'} \, r \tag{22}$$

eine infolge der Symmetrie immer erfüllte Gleichung, die in Sonderfällen* schon bekannt war.

Die hier angeführten Beweismethoden versagen sämtlich in dem für die Praxis natürlich weniger wichtigen Fall, daß dingseitig die Strahlenvereinigung auch nicht punktförmig ist. Für die Behauptung, daß eine Kosinusbeziehung gilt, wenn bildseitig kongruenten (oder auch nur parallelen) Kaustiken dingseitig kongruente (oder auch nur parallele) Kaustiken entsprechen, ist noch kein stichhaltiger Beweis gebracht. Aus der Kongruenz der Kaustiken, darauf wollen wir zum Schluß noch einmal ausdrücklich hinweisen, folgt nämlich noch nicht die Behauptung — sie ist sogar sicher falsch, wie man schon aus unseren Ausführungen entnehmen kann —, daß homologen Strahlen des Dingraumes im Bildraum homologe Strahlen entsprächen.

---

* Siehe für bildseitig punktförmige Kaustik Czapski-Eppenstein, S. 274 (A. Kerber); für bildseitig rotationssymmetrische Kaustik Lihotzky-Herzberger, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **7**, 455—457, 1927.

Eiseneinkristalle.

IV. Mitteilung:

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen*.

Von **Ernst Dussler** in Tübingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1928.)

Es wird die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen parallel zur digonalen und tetragonalen Kristallachse zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und dem Curiepunkt untersucht. Dabei ergibt sich bei allen Temperaturen eine Magnetisierungskurve mit einem linear ansteigenden Anfangsteil von temperaturunabhängiger Steigung, die mit einem scharf ausgeprägten Knick in den Sättigungsteil übergeht. Die Höhe dieses Kurvenknicks und die Sättigungsmagnetisierung nehmen mit steigender Temperatur nach merklich demselben Gesetz — einer Exponentialfunktion — ab. Die Sättigung wird bei um so kleineren Feldern erreicht, je höher die Temperatur ist und hat für beide Kristallrichtungen dieselbe Größe.

A. Magnetisierung bei gewöhnlicher Temperatur**.

Über die magnetischen Eigenschaften der Eiseneinkristalle bei gewöhnlicher Temperatur wurde bereits früher berichtet. Inzwischen wurden neue Messungen nach derselben Methode ausgeführt, bei denen eine etwas größere Meßgenauigkeit erzielt werden konnte, welche aber in allen Punkten die früheren Angaben bestätigen und bekräftigen.

In Fig. 1 sind die Kommutierungskurven zwei der besten Körner gezeichnet. Die Kurve Ia gibt die Magnetisierung parallel*** zur tetragonalen Achse, die Kurve IIa diejenige parallel zur digonalen Kristallachse. Bei beiden Kurven folgt auf einen linearen Anstieg ein scharfer Knick bei $J = 1100$ CGS-Einheiten der Magnetisierung. In der letzten Mitteilung**** wurde die Vermutung ausgesprochen, daß in der genauen tetragonalen Richtung die Magnetisierung bis zu höheren Werten linear ansteigt wie in der digonalen Richtung. Gegen diese Annahme spricht allerdings ein experimentelles Ergebnis aus den Messungen von Honda und Kaya†, die zeigen, daß in der Nähe der tetragonalen Richtung die Magnetisierung sich nur wenig mit dem Winkel ändert, so daß eine Ab-

* II. Teil der Dissertation des Verfassers.

** Diese Untersuchung bildet eine Fortsetzung der Arbeiten von W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926.

*** Genauer: unter einem Winkel von etwa 3° zur tetragonalen Achse.

**** E. Dussler und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **44**, 279, 1927.

† Science Rep. Tohoku Imp. Univ. (1) **15**, 721, 1926, Nr. 6.

weichung von 3° zwischen der tetragonalen Achse und der Feldrichtung einer Verminderung der Magnetisierung von Bruchteilen eines Prozents entspricht.

Es ist jedoch sehr fraglich, ob die Orientierung der von Honda aus den Kristallen geschnittenen Ellipsoiden, welche er zur Messung benutzte, genau genug definiert ist, um hier eine entscheidende Antwort zu geben.

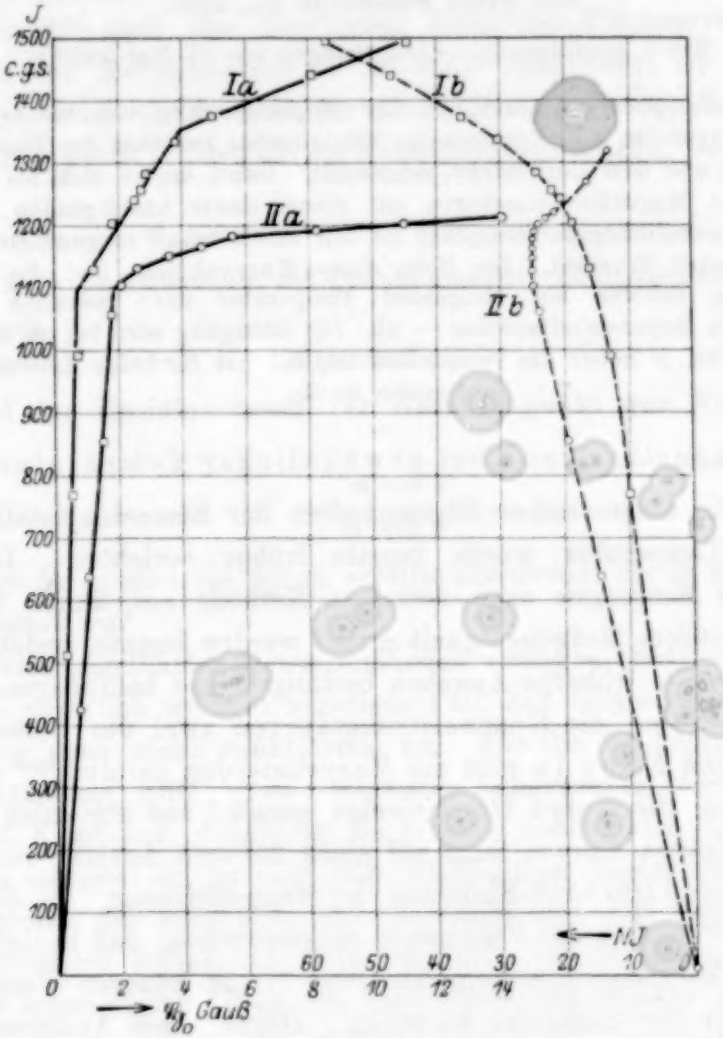


Fig. 1.
Magnetisierung bei Zimmertemperatur. Ia in der tetragonalen Richtung, IIa in der digonalen Richtung. Ib und IIb sind die zugehörigen Scherungskurven.

Denn auch beim vorsichtigen Abdrehen der Kristalle ist eine geringe Verwindung des einen Endes gegenüber dem anderen kaum zu verhindern. Aber auch abgesehen davon, werden, wie aus den Untersuchungen von W. Gerlach hervorgeht, durch jede mechanische Beanspruchung die magnetischen Eigenschaften der Kristalle weitgehend geändert. Insbesondere geht der für den unverletzten Kristall charakteristische steile,

lineare Anstieg der Magnetisierungskurven in ein weniger steiles gekrümmtes Kurvenstück über. Die Hondaschen Kurven zeigen aber alle mehr oder weniger diesen Einfluß mechanischer Deformation der Kristalle, und man kann deshalb die aus ihnen abzulesenden Eigenschaften des Probekörpers nicht ohne weiteres mit denen des unverletzten Kristalles identifizieren.

Die Kurven Ib und IIb sind die experimentell festgestellten Scherungskurven der beiden Körner. Sie haben einen ganz verschiedenen Charakter: Während die Scherungskurve des digonal orientierten Kristallkorns nahezu den gleichen Verlauf wie die eines homogenen Stabes zeigt, strebt die des tetragonalen Korns mit wachsender Magnetisierung J zu immer größeren Werten der Entmagnetisierung NJ. Das erklärt sich so: Das digonal orientierte Korn gehört einem 16 cm langen Polykristallstab an, dessen sämtliche anderen Körner ebenfalls ihre digonale Achse parallel zur Stabachse haben. Dieser Stab ist also homogen, was den normalen Verlauf der Scherungskurve begründet. Anders liegen die Verhältnisse bei dem tetragonal gelagerten Korn. Dieses gehört einem 24 cm langen Polykristallstab an, dessen übrige Körner digonal orientiert sind. Es ist 1,5 cm lang und befindet sich 8,1 cm von einem Stabende entfernt. Ist nun die Suszeptibilität in der tetragonalen Richtung größer als in der digonalen, so müssen an den Enden des tetragonalen Korns Pole auftreten mit demselben Vorzeichen wie die Pole an den Stabenden. Dadurch wird aber die Entmagnetisierung NJ in der Mitte des Korns wesentlich vergrößert, und zwar um so stärker, je mehr sich die differentiellen Suszeptibilitäten $\frac{dJ}{d\mathfrak{H}}$ in den beiden Richtungen unterscheiden. Dieser Unterschied ist am größten oberhalb des Knicks, also gerade dort, wo die Scherungskurve vom normalen Verlauf abweicht.

Das Auftreten von Polen an den Enden des tetragonalen Korns wurde mit Hilfe einer kleinen Spule, deren Windungsfläche parallel zur Stabachse war, durch Messung der Normalkomponente der Magnetisierung als Funktion der Entfernung von der Stabmitte nachgewiesen.

Bei einem homogenen Stabe nimmt die Normalkomponente vom positiven Pol bis zum negativen monoton ab und hat in der Stabmitte den Wert 0. Die Messungen an dem Polykristallstab* ergaben zwar, wie

* Bei dieser Messung hatte der Stab noch eine Länge von 26 cm. Bei den endgültigen Messungen der Magnetisierung wurde er um 2 cm verkürzt, da der zu den Messungen bei höherer Temperatur dienende elektrische Ofen nur längs 24 cm konstante Temperatur verbürgte. Die Verkürzung wurde an dem dem tetragonalen Korn fernen Ende des Stabes vorgenommen.

Fig. 2 zeigt, bei kleinen Werten des Feldes ebensolche Kurven (1, 2), dagegen ist bei höheren Feldern der monotone Verlauf stark gestört. Die Kurven 3, 4 und 5 zeigen, wie die Normalkomponente an einer Stelle zu großen Werten anwächst und an einer zweiten zu kleinen, ja sogar negativen Werten abfällt, obwohl diese Stellen, die Enden des tetragonalen Korns, derselben Stabhälfte angehören. Diese Erscheinung gibt gleichzeitig einen neuen, wenigstens qualitativen Beweis dafür, daß die Suszeptibilität in der tetragonalen Richtung größer ist als in der digonalen.

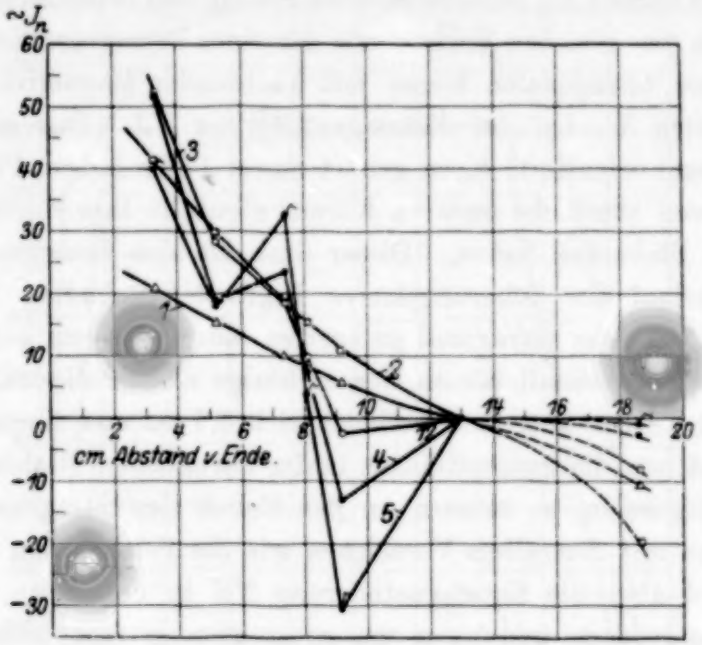


Fig. 2.
Normalkomponente der Magnetisierung eines Polykristallstabes in verschiedenen Entfernungen vom Stabende.

Um einen Maßstab für die Sicherheit zu geben, mit welcher der Verlauf der Magnetisierungskurven gemessen werden konnte, muß kurz auf die Messung der Scherungskurven eingegangen werden.

Die Methode ist dieselbe, wie sie für homogene Stäbe benutzt wurde*; nur mußte die Länge der Nadelspulen der Größe der einzelnen Körner angeglichen werden. Beim digonalen Korn hatte das keine Schwierigkeit, da es 2,5 cm lang war und die anderen Körner des Stabes dieselbe Orientierung hatten. Es konnten deshalb Spulen von 2 cm Länge und 0,9 bis 1,0 mm Durchmesser verwendet werden, womit die kleinsten Felder genügend genau gemessen werden konnten. Beim tetragonalen Korn jedoch, das nur 1,5 cm lang war, war es störend, daß die Nachbar-

* Vgl. ZS. f. Phys. **44**, 286, 1927; Ann. d. Phys. **86**, 66, 1928.

körner ihre digonale Achse parallel zur Stabachse hatten, weshalb kürzere Spulen verwendet werden mußten. Es wurden nacheinander Messungen mit 1,5, 1,0 und 0,5 cm langen Nadelspulen ausgeführt. Während sich die Werte der ersten und zweiten Spule noch stark unterschieden, lieferten die 0,5 cm langen Spulen nur sehr wenig kleinere Felder als die von 1 cm Länge. Danach scheint auch der Verlauf der Magnetisierungskurve für die tetragonale Richtung auf einige zehntel Gauß gesichert. Es ist jedoch möglich, daß wegen der Kürze des Korns die mit Hilfe einer 4 mm langen Sekundärspule über dessen Mitte gemessene Magnetisierung durch die Streuung der Kraftlinien etwas kleiner ist als die wahre, woraus die Möglichkeit eines noch steileren Verlaufs der Magnetisierungskurve folgt. Doch kann hierüber eine endgültige Entscheidung erst getroffen werden, wenn Messungen an langen Körnern bzw. an Stäben ausgeführt werden können, die keine anders orientierten Körner enthalten; solche herzustellen, scheint aber nicht zu gelingen.

B. Magnetisierung bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Die benutzte Versuchsanordnung ist sehr einfach: In eine vertikal gestellte Magnetisierungsspule wurde ein enges Dewargefäß mit flüssiger Luft gebracht und der zu untersuchende Stab mit der Sekundärspule hineingetaucht. Die Vertikalkomponente des Erdfeldes wurde durch eine besondere über die Magnetisierungsspule gewickelte, von einem passenden Strom durchflossene Spule kompensiert. Es wurden sowohl Kommutierungs- als auch Magnetisierungskurven, letztere nach der bekannten Additionsmethode, über verschiedenen Körnern gemessen.

In Fig. 3 sind die Magnetisierungskurven des tetragonalen Korns bei Zimmertemperatur (Punkte ♂ ♀) und bei der Temperatur der flüssigen Luft gezeichnet (Punkte •). Man ersieht aus den Kurven, daß der Einfluß der Temperaturerniedrigung sehr gering ist; für die Magnetisierung bis zum Knick ist ein solcher innerhalb der Meßgenauigkeit überhaupt nicht vorhanden. Oberhalb des Knickes dagegen ist die Magnetisierung bei tiefer Temperatur um etwa 2 % größer als bei Zimmertemperatur. Ferner hat der Hystereseverlust bei der tiefen Temperatur einen merklichen Wert, während er bei Zimmertemperatur verschwindend klein ist. Auch die Remanenz ist bei diesem Korn von 75 J-Einheiten auf 250 gestiegen. Eine große Anzahl von Messungen an digonalen Könern gab qualitativ gleiche Resultate.

C. Magnetisierung bei höherer Temperatur.

Auch diese Messungen wurden nach der ballistischen Methode ausgeführt, und zwar wurden bei konstant gehaltener Temperatur die Kommutierungskurven aufgenommen.

Das magnetische Feld lieferte eine horizontale, senkrecht zum Erdfeld orientierte, 40 cm lange Spule mit Wasserkühlung. In dieser befand sich ein elektrischer Ofen, der aus einem längs 40 cm gleichmäßig bifilar mit Platin- bzw. bei höheren Temperaturen ($>$ 400° C) Chromnickelband bewickelten Hartporzellanrohr von 7 mm innerer Weite und 65 cm Länge bestand, und der im Innern eine homogene Temperatur gab, welche mit einem Pt—Pt Rh-Thermoelement gemessen wurde. Tabelle 1 gibt die Temperaturverteilung bei leerem Heizrohr. Befand sich der Stab im Ofen, so war bei den höchsten benutzten Temperaturen längs des ganzen Stabes die Temperatur vollkommen konstant ($\pm$ 1° C).

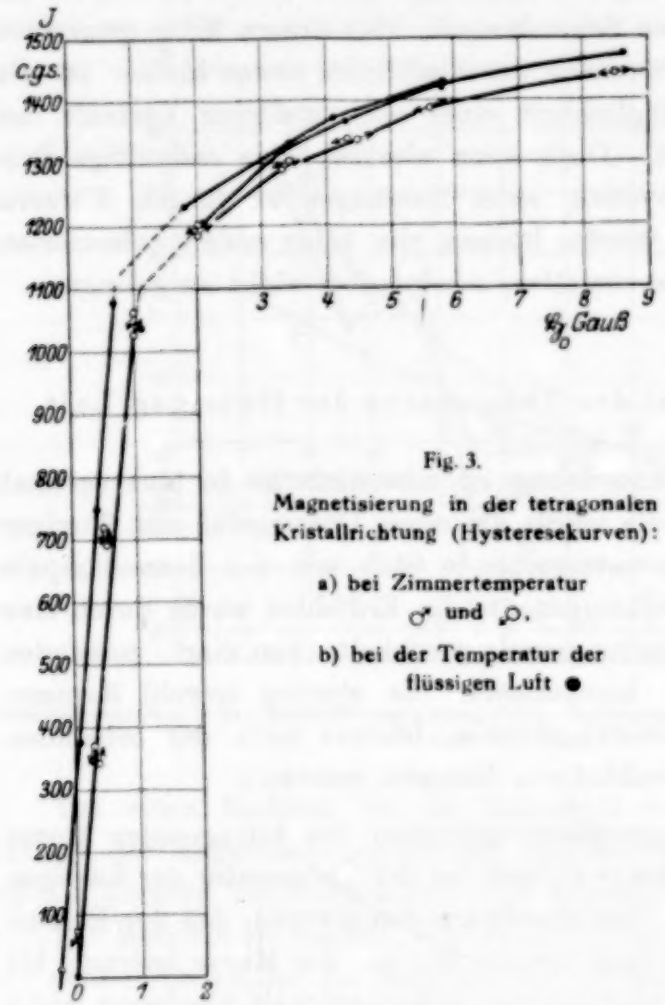


Fig. 3.

Magnetisierung in der tetragonalen Kristallrichtung (Hysteresekurven):

a) bei Zimmertemperatur ♂ und ♀.

b) bei der Temperatur der flüssigen Luft ●

Zur Vermeidung der Oxydation der Kristalle wurde das Rohr vor jeder Messung mit N_2 durchspült und danach mit Asbest verschlossen.

Zur Messung der Magnetisierung diente eine 5 mm lange Sekundärspule aus Platindraht mit 10 Windungen, die durch Glimmer und Kaolinwasserglaskitt gegeneinander isoliert waren. Die Zuleitungen der Sekundärspule wurden dicht nebeneinander in zwei engen Porzellanröhrchen zugeführt.

Tabelle 1.
Temperaturverteilung längs der Heizung (ohne Stab).

Abstand vom Spulenende cm	°C		Abstand vom Spulenende cm	°C	
2	569		24	586	
4	566		26	587	
6	567		28	591	
8	570		29	590	
9	576		30	588	Benutzter Bereich
10	583		31	586	
11	589		32	583	
12	589	Benutzter	33	582	
14	586	Bereich	34	580	
18	583		36	570	
20	589		38	570	
22	591				

Die Bestimmung des Feldes durch direkte Messung mit Hilfe der Nadelspulen scheiterte an Isolationsschwierigkeiten. Es wurde deshalb die Annahme gemacht, daß die Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors N von der Suszeptibilität $\varkappa$ sich mit der Temperatur nicht ändert. Für homogene Nickelstäbe konnte dies direkt durch den Versuch bestätigt werden. Bei einem inhomogenen Stabe bringt diese Annahme jedoch einen Unsicherheitsfaktor in die Messung, den zu beseitigen bis jetzt nicht gelungen ist.

Im einzelnen verlief eine Messung folgendermaßen: Bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors N von der wahren Suszeptibilität $\varkappa \left(= \frac{J}{\mathfrak{H}_0} = \frac{\text{Magnetisierung}}{\text{wahres Feld}}\right)$ und von der scheinbaren Suszeptibilität $k \left(= \frac{J}{\mathfrak{H}} = \frac{\text{Magnetisierung}}{\text{äußeres Feld}}\right)$ bestimmt. Aus den bei höheren Temperaturen ermittelten Werten der scheinbaren Suszeptibilität k wurde aus der (N, k)-Kurve der zugehörige Wert von N entnommen und damit das wahre Feld $\mathfrak{H}_0$ berechnet. Zu den damit gewonnenen Werten der wahren Suszeptibilität $\varkappa$ wurden in einigen Fällen zur Kontrolle aus der bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Kurve $N = f(\varkappa)$ ebenfalls die Entmagnetisierungsfaktoren — sie seien mit N_0 bezeichnet — entnommen, die mit den erstgewonnenen gut übereinstimmten. Das wahre Feld $\mathfrak{H}_0$ wurde in allen Fällen mit den Werten N berechnet.

Zur Messung wurden drei Kristallkörner verwendet, ein tetragonal gelagertes und zwei digonal orientierte. Diese gehörten zwei Stäben an,

Tabelle 2. Digonal orientierter Kristall I.
Magnetisierung parallel zur digonalen Kristallachse.

Kurve I. $T = 293^0$.

J	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{H}_0$	NJ	$N \cdot 10^4$	k	$\varkappa$
424	10,3	(0,75)	—	—	—	—
640	15,42	1,02	14,4	225	41,5	624
854	20,57	1,54	19,0	223	41,5	554
1066	25,71	1,79	23,9	224	41,5	595
1104	26,75	2,06	24,7	224	41,3	536
1129	27,78	2,56	25,2	223	40,6	440
1148	28,81	3,59	25,2	219	39,8	321
1163	29,84	4,62	25,2	217	39,0	252
1177	30,85	5,64	25,2	214	38,1	208
1192	32,91	8,2	24,7	208	36,2	145
1204	34,97	11,05	23,9	199	34,5	109
1213	37,03	14,1	22,9	189	32,7	86,0
1219	39,09	17,45	21,6	177	31,2	69,8
1225	41,14	19,75	21,4	175	29,8	62,0
1239	46,29	25,8	20,5	166	26,8	48,0
1248	51,42	32,6	18,8	151	24,3	38,3
1272	61,70	44,8	16,9	133	20,6	28,4
1283	72,00	56,3	15,7	123	17,8	22,8
1296	82,2	66,4	15,8	122	15,8	19,8
1323	102,8	87,6	15,2	115	12,8	15,1
1379	154,3	149,5	14,8	107	8,92	9,2
1433	205,7	191	14,7	103	6,95	7,6
1598	411,4	393	18,4	115	3,9	4,1
1698	617,1	590	27,1	159	2,8	2,9
1709	822,8	788	34,8	204	2,1	2,2

Kurve II. $T = 682{,}3^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
256	6,24	41,0	223	5,72	0,5	256
520	12,5	41,6	223	11,6	0,9	520
641	15,5	41,3	223	14,4	1,1	641
726	17,5	41,4	223	16,2	1,3	726
768	18,7	41,0	223	17,2	1,5	768
812	19,8	41,0	223	18,2	1,6	812
828	20,15	41,0	223	18,5	1,65	828
871	21,2	41,0	223	19,5	1,7	871
935	22,6	41,3	223	20,8	1,8	935
972	23,9	40,6	223	21,8	2,1	972
1000	24,9	40,1	221	22,1	2,8	1000
1040	27,0	38,5	217	22,5	4,5	1040
1087	31,2	34,8	202	22,1	9,1	1085
1123	36,4	30,8	181	20,3	16,1	1120
1148	41,6	27,6	166	19,1	22,5	1145
1225	62,4	19,6	130	15,9	46,5	1219
1338	104,0	12,9	115	15,4	88,6	1324
1448	156,0	9,3	108	15,6	140,4	1427
1495	187,2	8	105	15,7	171,5	1470
1554	312,0	5	105	16,3	295,7	1510
1571	416	4	105	16,5	399,5	1511

Kurve III. $T = 904^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
259	6,24	41,5	223	5,80	0,44	259
518	12,5	41,5	223	11,6	0,9	518
645	15,6	41,3	223	14,4	1,2	645
767	18,7	41,0	223	17,2	1,5	767
832	20,8	40,0	222	18,5	2,3	832
859	21,8	39,3	219	18,8	3,0	859
882	22,9	38,5	216	19,1	3,8	882
918	24,9	36,8	211	19,4	5,5	918
1001	31,2	32,1	188	18,8	12,4	1000
1102	41,6	26,4	161	17,7	23,9	1099
1170	52,0	22,5	142	16,6	35,4	1165
1197	62,4	19,2	129	15,4	47,0	1190
1205	72,8	16,5	122	14,7	58,1	1196
1208	83,2	14,5	118	14,3	68,9	1196
1212	104,0	11,7	113	13,6	90,4	1196
1226	187,2	6,5	103	12,6	174,6	1200

Kurve IV. $T = 955^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J	x	$N_0 \cdot 10^4$
261	6,24	41,8	223	5,82	0,4	261	653	225
519	12,5	41,6	223	11,6	0,9	519	577	224
762	18,6	40,8	222	17,0	1,6	762	476	223
789	19,8	40,8	222	17,5	2,3	789	343	220
815	20,8	39,1	218	17,8	3,0	815	272	218
855	22,9	37,5	213	18,2	4,7	855	182	212
891	24,96	35,7	206	18,4	6,56	891	135	206
984	31,2	31,6	185	18,2	13,0	982	75,5	185
1056	41,6	25,4	156	16,5	25,1	1052	41,9	158
1064	45,7	23,2	145	15,4	30,3	1060	35,0	147
1070	49,9	21,4	136	14,6	35,3	1064	30,2	136
1076	62,4	17,2	123	13,2	49,2	1069	21,7	125
1078	83,2	12,9	115	12,4	70,8	1068	15,1	115
1084	124,8	8,7	107	11.6	113,2	1068	9,4	108
1093	187,2	5,8	103	11,2	176,0	1068	6,1	105

Kurve V. $T = 1011^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
261	6,24	41,7	223	5,82	0,4	261
515	12,5	41,2	223	11,5	1,0	515
591	14,5	40,7	223	13,3	1,2	591
656	16,6	39,5	219	14,4	2,2	656
711	18,7	38,0	215	15,3	3,4	711
744	20,8	35,8	206	15,3	5,5	744
760	24,9	30,4	179	13,6	11,3	758
768	27,0	28,4	170	13,1	13,9	766
774	29,1	26,6	162	12,5	16,6	771
771	31,2	24,7	153	11,8	19,4	768
773	41,6	18,6	127	9,8	31,8	769
779	83,2	9,4	108	8,4	74,8	768
792	166,4	4,8	(108)	8,5	157,9	769

Kurve VI. $T = 1020{,}5^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
261	6,24	41,8	223	5,82	0,4	261
512	12,5	41,1	223	11,4	1,1	512
586	14,5	40,3	224	13,2	1,3	586
646	16,6	38,8	217	14,0	2,6	646
677	18,7	36,1	208	14,15	4,6	677
686	20,8	33,0	192	13,2	7,6	686
692	22,9	30,2	179	12,4	10,5	690
696	24,9	27,9	167	11,6	13,3	694
698	29,1	24,0	149	10,4	18,7	696
702	33,3	21,1	135	9,5	23,8	700
704	37,4	18,8	128	9,0	28,4	701
704	41,6	16,9	123	8,6	33,0	701
707	52,0	13,6	116	8,2	43,8	701
708	62,4	11,4	113	7,9	54,5	701
714	104,0	6,8	105	7,5	96,5	701

Tabelle 3. Digonal orientierter Kristall II.
Magnetisierung parallel zur digonalen Kristallachse.

Kurve I		Kurve II		Kurve III		Kurve IV		Kurve V		Kurve VI		Kurve VII	
$T = 293^0$		$T = 933^0$		$T = 967^0$		$T = 988^0$		$T = 1003^0$		$T = 1012^0$		$T = 1020^0$	
$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J	$\mathfrak{H}_0$	J
0,5	474	0,2	453	0,2	376	0,24	421	0,13	389	0,33	415	0,5	375
0,7	708	0,4	597	1,0	682	0,4	515	0,8	576	0,7	529	1,2	499
1,2	913	0,8	703	1,4	768	0,86	618	1,2	648	2,3	622	3,2	572
1,2	834	1,1	772	2,4	810	1,0	691	2,2	690	3,8	664	7,3	644
1,4	970	1,5	823	3,9	843	1,7	731	3,7	729	5,6	697	12,9	679
1,5	1016	2,5	864	5,4	876	3,0	766	6,7	773	8,3	723	15,6	684
1,7	1090	4,1	897	7,9	901	5,5	815	12,4	813	11,2	742	18,2	689
2,8	1103	5,7	926	10,6	926	10,8	865	17,9	830	16,7	760	25,8	690
8,2	1188	8,2	946	13,0	950	16,4	893	23,4	832	22,1	760	37,3	691
44,5	1283	10,8	974	15,8	966	22,0	901	28,5	831	14,0	751		
74,7	1331	16,3	1020	20,0	987	27,3	906	35,7	832	32,0	752		
103,0	1371	21,3	1056	25,4	1002	32,2	906	47,0	835	47,8	761		
132,0	1404	26,2	1086	30,6	1003	39,3	908	58,1	834	58,8	763		
201	1478	31,3	1103	38,0	1006	46,1	909	79,8	835				
		36,3	1110	55,1	1007	57,1	908						
		43,7	1110	56,5	1009	79,2	907						
		49,5	1111	78,5	1006								
		55,1	1111										
		77,5	1110										

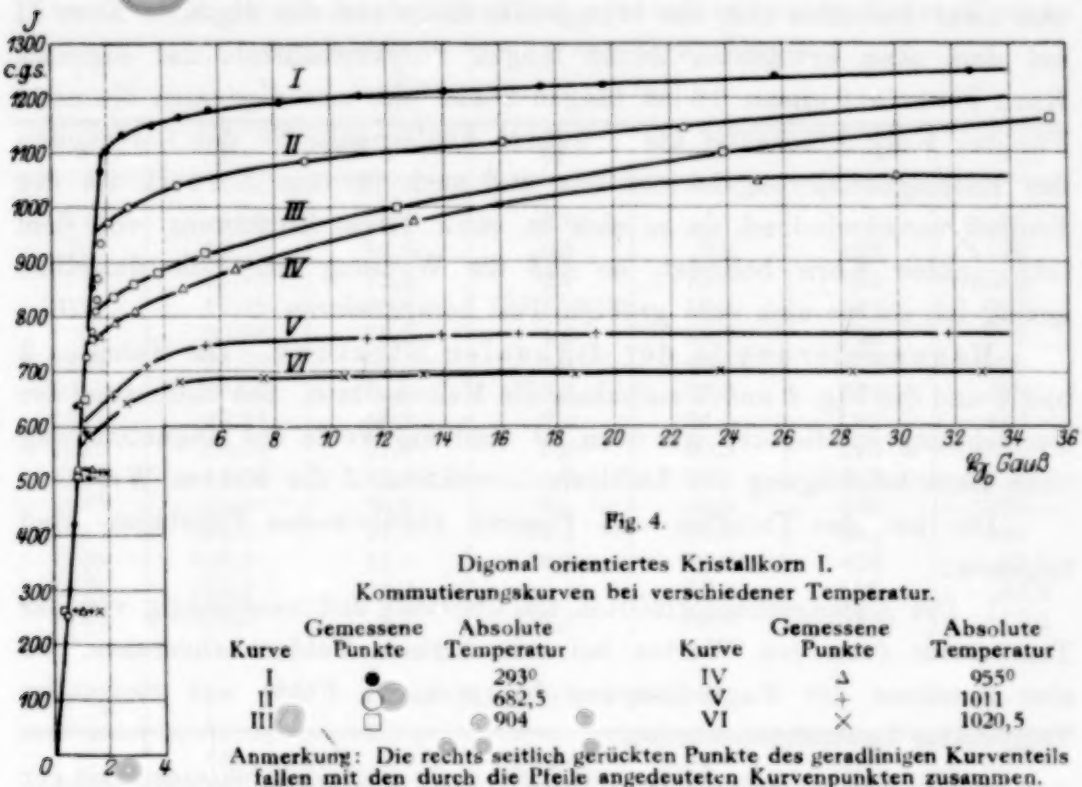


Fig. 4.

Digonal orientiertes Kristallkorn I.
Kommutierungskurven bei verschiedener Temperatur.

Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur	Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur
I	●	293°	IV	△	955°
II	○	682,5	V	+	1011
III	□	904	VI	×	1020,5

Anmerkung: Die rechts seitlich gerückten Punkte des geradlinigen Kurventeils fallen mit den durch die Pfeile angedeuteten Kurvenpunkten zusammen.

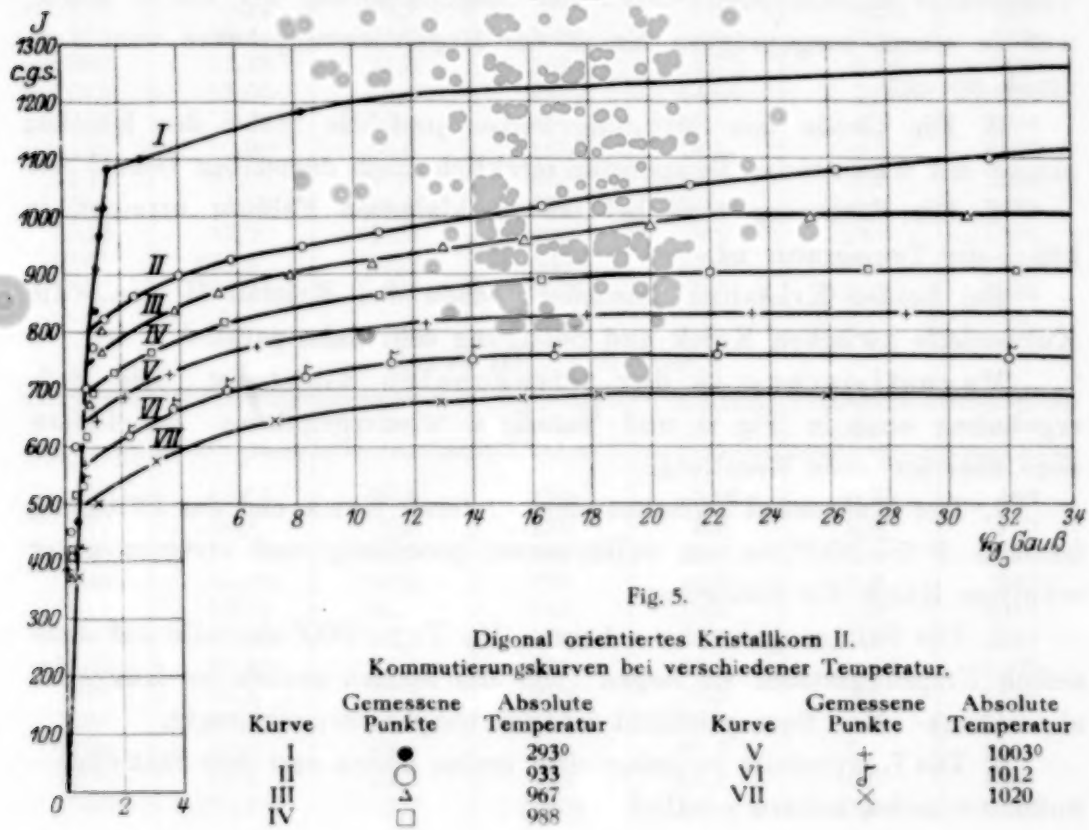


Fig. 5.

Digonal orientiertes Kristallkorn II.
Kommutierungskurven bei verschiedener Temperatur.

Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur	Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur
I	●	293°	V	+	1003°
II	○	933	VI	⌜	1012
III	△	967	VII	×	1020
IV	□	988			

und zwar befanden sich das tetragonale Korn und das digonale Korn II auf dem oben erwähnten 24 cm langen Polykristallstab, das digonale Korn I war auf einem 16 cm langen Stabe mit nur digonalen Körnern. Für das Korn I scheidet die erwähnte Fehlerquelle in der Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors aus, und auch für das Korn II ist der Einfluß verschwindend, da es sich in etwa 10 cm Entfernung von dem tetragonalen Korn befindet, so daß die Wirkung der Pole desselben gering ist, da sie sich zum größten Teil kompensieren.

Magnetisierung in der digonalen Richtung. Die Tabellen 2 und 3 und die Fig. 4 und 5 enthalten die Meßresultate. Die Bedeutung der Bezeichnung ist dieselbe wie oben. J' sind die Werte der Magnetisierung ohne Berücksichtigung der Luftlinienkorrektion, J die wahren Werte.

Die aus den Tabellen und Figuren abzulesenden Ergebnisse sind folgende:

1. Die Anfangssuszeptibilität ist konstant und unabhängig von der Temperatur (von den Werten bei sehr kleinen Feldern abgesehen, wo eine Zunahme der Magnetisierung bei gleichem Felde mit steigender Temperatur beobachtet wurde).

2. Die große Anfangssuszeptibilität sinkt plötzlich bei einer mit der Temperatur abnehmenden Stärke der Magnetisierung auf kleine Werte, was in einem ausgeprägten Knick der Magnetisierungskurve zum Ausdruck kommt.

3. Die Größe des Sättigungswertes und die Höhe des Knickes nimmt mit wachsender Temperatur merklich nach demselben Gesetz ab.

4. Die Sättigung wird bei um so kleineren Feldern erreicht, je höher die Temperatur ist.

Bei beiden Kristallen, besonders schön bei Kristall II, sind die Kurventeile zwischen Knick und Sättigung sehr nahe parallel.

Magnetisierung in der tetragonalen Richtung. Die Meßergebnisse sind in Fig. 6 und Tabelle 4 wiedergegeben. Sie liefern neue überraschende Resultate:

1. Der Kurventeil zwischen dem ersteren Knick und der Sättigung ist von $T = 900^0$ abs. an vollkommen geradlinig und erreicht unter scharfem Knick die Sättigung.

2. Die Sättigungsknicke scheinen für $T > 900^0$ abs. alle auf demselben Ursprungsstrahl zu liegen (von der letzten unsicheren Kurve IX abgesehen). Ihre Suszeptibilität ist also temperaturunabhängig.

3. Die Kurventeile zwischen dem ersten Knick und dem Sättigungsknick verlaufen nahezu parallel.

Tabelle 4. Magnetisierung parallel zur tetragonalen Kristallachse bei höherer Temperatur (vgl. Fig. 6).

Kurve I. $T = 293^0$.

J	$\mathfrak{H}$	k	$\mathfrak{H}_0$	NJ	$10^4 . N$	$\varkappa$
514	6,86	75,0	0,3	—	—	—
768	10,29	74,6	0,5	9,8	128	1536
990	13,72	72,1	0,7	13,0	131	1413
1129	17,15	65,9	1,25	15,9	141	903
1204	20,58	58,5	1,8	18,8	156	669
1239	23,32	53,1	2,5	20,8	168	496
1256	24,70	50,8	2,7	22,0	175	465
1284	27,44	46,8	2,9	24,5	191	443
1335	34,30	38,8	3,8	30,5	228	351
1375	41,16	33,4	5,0	36,2	263	275
1440	54,9	26,2	8,1	46,8	325	178
1496	68,6	21,8	11,1	57,5	384	135
1599	102,9	15,5	30,6	72,3	452	53,1
1676	137,2	12,2	52,1	85,1	508	32,2
1718	205,8	8,4	137,8	68,0	(395)	12,5

Kurve II. $T = 680{,}5$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N . 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
476	6,24	76,1	124	5,9	0,34	476
762	10,4	73,3	130	9,9	0,5	762
890	12,48	71,3	132	11,75	0,73	890
1023	15,60	65,6	142	14,55	1,0	1024
1103	18,72	59,0	154	17,0	1,7	1104
1136	20,80	54,6	163	18,5	2,3	1138
1249	31,20	40,0	222	27,7	3,5	1252
1330	41,60	32,0	274	36,4	5,2	1332
1518	83,20	18,3	420	63,9	19,3	1522
1531	124,8	12,3	508	77,8	47,0	1534
1537	187,2	8,2	(390)	60,0	127,2	1534

Kurve III. $T = 904^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N . 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
489	6,24	78,5	122	5,96	0,3	489
772	10,4	74,2	128	9,9	0,5	772
856	12,48	68,6	136	11,6	0,9	856
945	15,60	60,6	150	14,2	1,4	945
1011	18,72	54,0	166	16,8	1,9	1011
1047	20,80	50,3	178	18,6	2,2	1047
1109	24,96	44,4	202	22,4	2,56	1109
1176	31,1	37,8	235	27,5	3,6	1176
1189	36,4	32,7	269	32,0	4,4	1189
1194	41,6	28,6	304	36,3	5,3	1194
1203	83,2	14,5	472	56,7	16,5	1201
1208	124,8	9,7	(430)	52	72,8	1200

Kurve IV. $T = 952{,}5^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J	$\varkappa$	$N_0 \cdot 10^4$
409	5,2	78,8	120	4,9	0,3	409	1363	132
749	10,4	72,0	132	9,9	0,5	749	1499	130
823	12,5	65,9	140	11,5	1,0	823	823	143
907	15,6	58,1	156	14,2	1,4	907	658	155
968	18,7	51,8	172	16,6	2,1	968	461	178
1000	20,8	48,1	185	18,5	2,3	1000	434	190
1045	25,0	41,8	214	22,4	2,6	1045	408	200
1056	31,2	33,8	259	27,3	3,9	1056	270	265
1058	36,4	29,0	300	31,8	4,6	1058	230	292
1059	41,6	25,4	334	35,3	6,3	1059	168	340
1060	83,2	12,7	497	52,7	30,5	1057	34,6	486
1070	124,8	8,6	(404)	43,2	81,6	1060	13,0	—

Kurve V. $T = 998^0$,

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
408	5,2	78,8	120	4,9	0,3	408
721	10,4	69,4	135	9,7	0,7	721
780	12,5	62,4	146	11,4	1,1	780
820	14,56	56,4	160	13,1	1,46	820
839	16,64	50,4	176	14,75	1,9	839
841	18,72	44,9	199	16,75	2,0	841
843	20,80	40,5	220	18,6	2,2	843
842	25,0	33,7	259	21,8	3,2	842
845	31,2	27,1	318	26,8	4,4	845
850	62,4	13,6	484	41	21,4	847

Kurve VI. $T = 1002^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}$	J
437	5,6	77,7	120	5,2	0,4	437
686	11,2	61,1	152	10,4	0,8	686
729	13,5	54,0	166	12,1	1,4	729
764	15,6	49,0	181	13,8	1,8	764
797	18,7	42,6	209	16,7	2,0	797
805	20,8	38,6	230	18,5	2,3	805
805	25,0	32,3	272	21,8	3,2	805
803	31,2	25,8	330	26,6	4,6	803
811	62,4	13,0	492	39,8	22,6	807
826	124,8	6,6	(360)	29,7	95,1	814

Kurve VII. $T = 1011{,}3^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
477	6,24	76,4	125	5,96	0,3	477
664	10,4	63,8	144	9,56	0,84	664
714	12,5	57,2	158	11,3	1,2	714
762	15,6	48,8	181	13,8	1,8	762
766	20,8	36,8	240	18,4	2,4	768
766	18,7	41	217	16,6	2,1	767
766	31,2	24,6	344	26,3	4,9	768
767	83,2	9,2	416	31,8	51,4	766
777	187,2	4,1	(300)	(23,3)	163,9	767

Kurve VIII. $T = 1022^0$.

J'	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J
478	6,24	76,9	121	5,8	0,4	478
620	10,4	59,6	152	9,4	1,0	620
647	12,5	51,8	172	11,1	1,4	647
651	16,64	39,1	227	14,7	1,94	651
648	18,7	34,7	252	16,3	2,4	648
648	20,8	31,2	282	18,2	2,6	648
649	31,2	20,8	387	25,0	6,2	649

Kurve IX. $T = 1028{,}6^0$.

J	$\mathfrak{H}$	k	$N \cdot 10^4$	NJ	$\mathfrak{H}_0$	J	$\varkappa$	$N_0 \cdot 10^4$
247	6,24	39,6	224	5,53	0,7	247	353	225
400	10,4	38,5	230	9,2	1,2	400	333	235
431	12,5	34,5	254	10,9	1,6	431	270	265
457	15,6	29,3	298	13,6	2,0	458	229	290
474	18,7	25,3	336	15,9	2,8	474	168	338
478	20,8	23,0	361	17,3	3,5	479	137	366
479	31,2	15,3	458	21,9	9,3	481	51,7	460
478	41,6	11,5	490	23,4	18,2	479	26,3	495
483	83,2	5,8	(350)	16,9	66,3	481	7,2	—

Temperaturhysterese. Eine Temperaturhysterese im eigentlichen Sinne wurde nicht bemerkt. Wohl machte sich ein Einfluß einer einmaligen Erhitzung der Kristalle auf etwa 800° C in einer geringen Vergrößerung der Anfangspermeabilität bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar. Spätere wiederholte Temperatursteigerungen hatten keine Wirkung mehr. Dieses ist in Übereinstimmung mit den Versuchen von W. Gerlach über thermische magnetische Vergütung von Kristallen, die zeigen, daß durch Glühen kleine Kristallfehler ausgeglichen werden.

Sättigungswerte. In Tabelle 5 sind die Sättigungswerte der Magnetisierung zusammengestellt. Die in der dritten Spalte stehenden Bezeichnungen t. und d. bedeuten, daß die tetragonale bzw. die digonale Achse sich in paralleler Lage zum Magnetfeld befand. In Fig. 7 sind die Sättigungswerte als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen (ausgezogene Kurve). Diese Kurve zeigt, daß die Sättigung bei allen Temperaturen für beide Kristallrichtungen denselben Wert hat, jedoch, wie ein Vergleich der Fig. 4, 5 und 6 zeigt, in der tetragonalen Richtung bei kleineren Feldern erreicht wird als in der digonalen. Die erhaltenen Werte stimmen mit dem bei gewöhnlichem reinen Eisen beobachteten Wert gut überein.

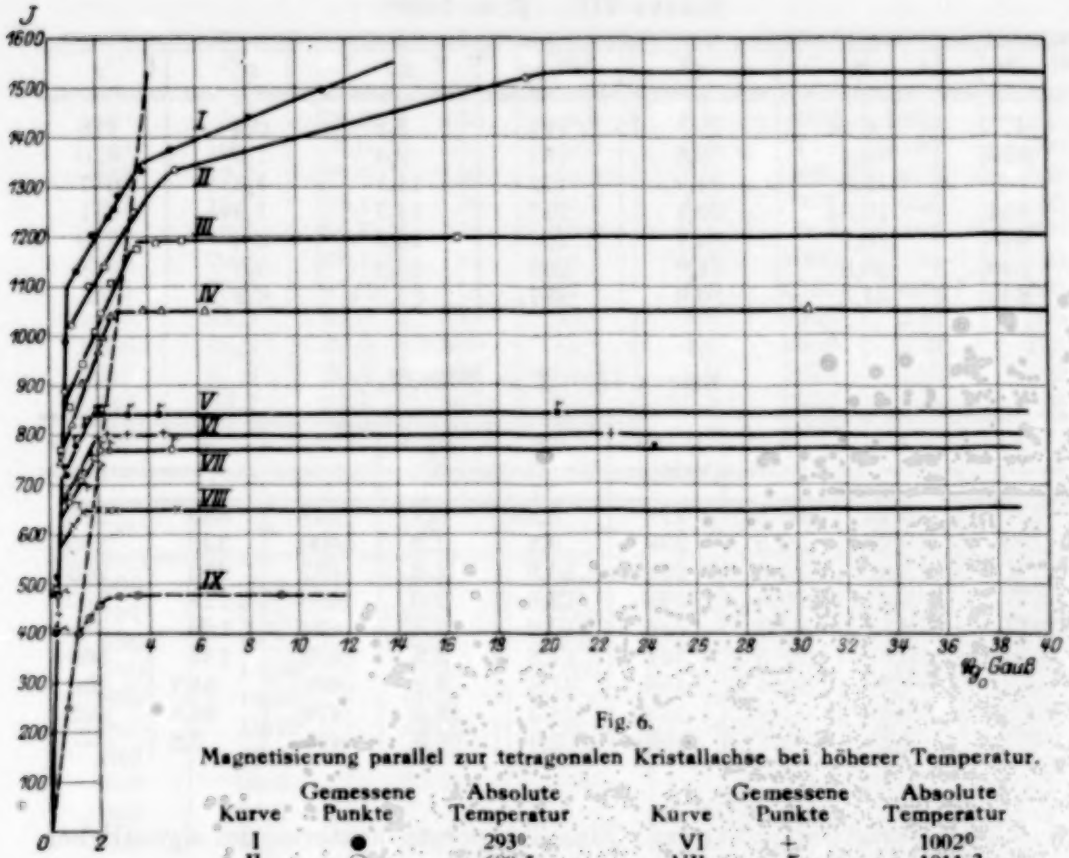


Fig. 6.

Magnetisierung parallel zur tetragonalen Kristallachse bei höherer Temperatur.

Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur	Kurve	Gemessene Punkte	Absolute Temperatur
I	●	293°	VI	+	1002°
II	○	680,5	VII	⌐	1011,3
III	⊡	904	VIII	×	1022
IV	△	952,5	IX	⊙	1034—1029
V	⌐	998			

Vgl. Tabelle 4.

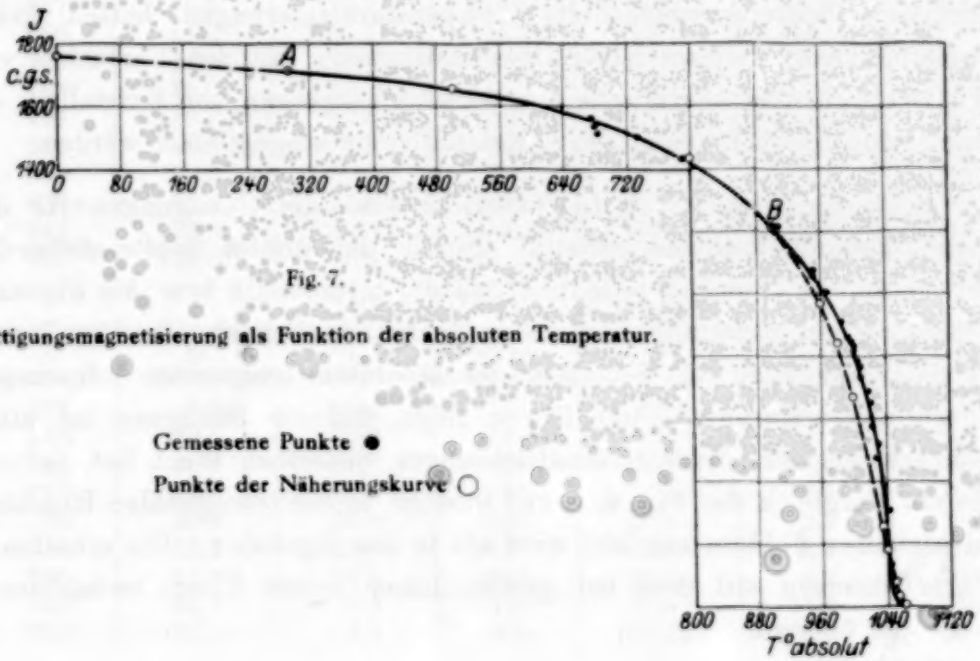


Fig. 7.

Sättigungsmagnetisierung als Funktion der absoluten Temperatur.

Gemessene Punkte ●

Punkte der Näherungskurve ○

Tabelle 5.

Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Temperatur.

T abs.	J	Achse	T abs.	J	Achse
293	1709—1718	tetragonale und digonale	988	907	d.
			996	861	t.
676	1560	t.	998	847	t.
680	1534	d.	1002	814	t.
682	1551	t.	1003	835	d.
734	1504	t.	1008	784	t.
788	1434	t.	1011	769	d.
902	1218	t.	1011	768	t.
904	1200	t.	1012	763	d.
904	1200	d.	1013	730	t.
909	1210	t.	1020	691	d.
933	1111	d.	1020,5	701	d.
952	1075	t.	1022	649	t.
952,5	1060	t.	1025	573	t.
955	1068	d.	1029	480	t.
967	1006	d.			

Die Frage nach der mathematischen Darstellung der Sättigungskurve ist noch als ungelöst zu betrachten. Die Ergebnisse der Theorien von Weiss und Honda weichen unter sich und von den experimentell festgestellten Werten stark ab. Die theoretische Kurve von Weiss würde wesentlich tiefer, die von Honda viel höher liegen als die experimentelle. Neben den gemessenen Werten ist eine Näherungskurve (gestrichelt) eingezeichnet, die der Gleichung genügt:

$$J_T = C_1 \cdot e^{-\frac{C_2 T_c}{T_c - T}} \tag{1}$$

oder

$$J_T = J_0 \cdot e^{C_2} \cdot e^{-\frac{C_2 T_c}{T_c - T}} \tag{2}$$

oder

$$J_T = J_0 \cdot e^{-\frac{C_2 T}{T_c - T}}. \tag{3}$$

J_0 und J_T bedeuten die Sättigungswerte der Magnetisierung beim absoluten Nullpunkt bzw. bei der absoluten Temperatur T, T_c ist die hierbei zu $800 + 273^0$ abs. angenommene Curietemperatur. Die Konstanten C_1 und C_2 sind aus den gemessenen Koordinaten der Punkte A und B berechnet:

$$C_1 = e^{7,5464} \quad \text{und} \quad C_2 = 0{,}07072.$$

Die Konstante C_1 ist in (2) und (3) durch den aus (1) berechneten Sättigungswert bei $T = 0^0$ abs. ersetzt. Die Höhe des ersten Kurvenknicks ändert sich mit der Temperatur nach merklich demselben Gesetz

für beide Kristallrichtungen wie die Sättigungsmagnetisierung. Fig. 8 zeigt dieses Verhalten. Die Abweichungen von der gestrichelt eingezeichneten Näherungskurve sind jedoch größer. Die gemessenen Werte wurden aus den Kurven der Fig. 4 bis 6 entnommen.

Die Näherungskurve gibt in rohen Zügen den wahren Verlauf der Sättigungsmagnetisierung und der Knickhöhe mit der Temperatur wieder, zeigt jedoch eine nicht zu verkennende systematische Abweichung von diesem. Immerhin mag es von Bedeutung sein, daß sie trotz ihrer mathematischen Einfachheit der Wirklichkeit mindestens ebenso nahe kommt, wie die bisher vorhandenen weit komplizierteren Darstellungen.

Versuche zu einer theoretischen Deutung der Näherungsfunktion wurden unternommen, haben jedoch noch zu keinem endgültigen Ergebnis

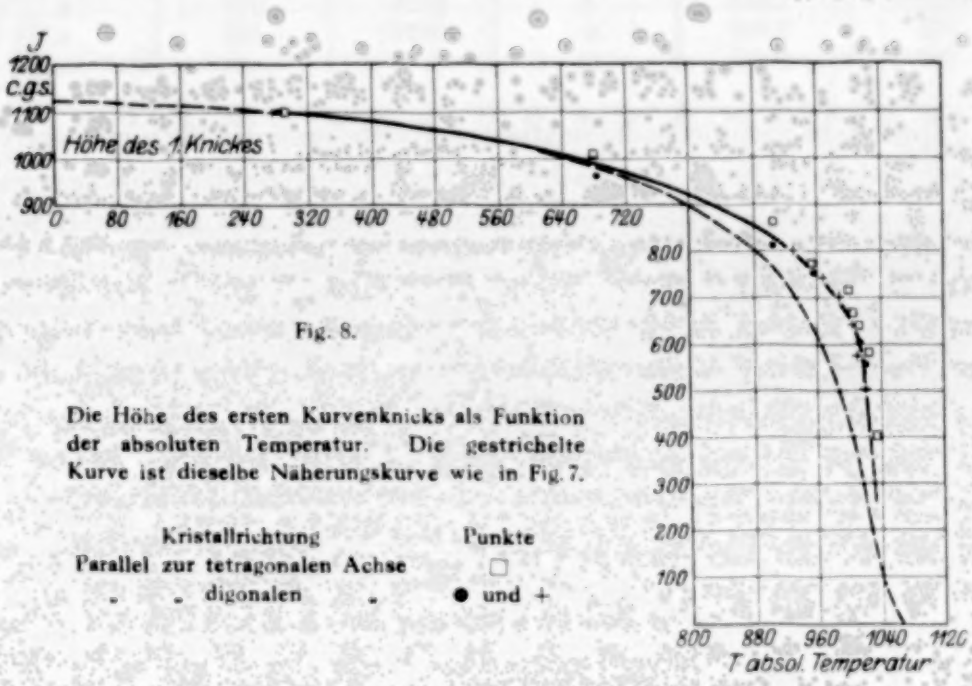


Fig. 8.

Die Höhe des ersten Kurvenknicks als Funktion der absoluten Temperatur. Die gestrichelte Kurve ist dieselbe Näherungskurve wie in Fig. 7.

Kristallrichtung	Punkte
Parallel zur tetragonalen Achse	□
„ „ digonalen „	● und +

geführt. Wir hoffen, in einer späteren Mitteilung Näheres darüber aussagen zu können.

Der Curiepunkt. In Fig. 9 sind die an dem 16 cm langen Polykristallstab gemessenen Sättigungswerte in der Nähe der Curietemperatur aufgetragen. Die Kurve fällt nicht unter steilem Winkel in die Temperaturachse ein, sondern nähert sich ihr asymptotisch. Die ferromagnetische Suszeptibilität verschwindet zwischen 770 und 780° C. Die Näherungskurve mündet ebenfalls mit horizontaler Tangente in die T-Achse ein.

Vergleich mit Messungen anderer Autoren. Die eingehenden Untersuchungen von Honda und Kaya* wurden von W. Gerlach und dem Verfasser schon früher* diskutiert.

Kürzlich hat jedoch W. Wolman** neue Untersuchungen über Eiseneinkristalle veröffentlicht, die im wesentlichen die Ergebnisse von W. Gerlach*** bestätigen. Wolman findet jedoch zwischen dem hochpermeablen Anfangsteil der Magnetisierungskurve und dem Sättigungsast keinen scharfen Knick, sondern einen allmählichen Übergang wie bei gewöhnlichem Eisen. Dies steht in schroffem Widerspruch zu den oben mitgeteilten Messungen. Wir wagen an der Realität des Knickes der zur digonalen Kristallrichtung gehörenden Magnetisierungskurve nicht zu zweifeln, nachdem eine große Anzahl von sorgfältigen Messungen an verschiedenen Kristallkörnern gezeigt hat, daß er vollkommen reproduzierbar ist und auch bei höheren Temperaturen auftritt, ja selbst nach dem Erhitzen des Stabes in Stickstoffatmosphäre und nachherigem Abkühlen auf Zimmertemperatur unverändert wieder erscheint.

Fig. 9.

Dagegen zeigt die Magnetisierungskurve des tetragonal orientierten Korns bei gewöhnlicher Temperatur keinen sehr scharfen Knick, und auch der mechanisch deformierte, digonal gelagerte Kristall ergibt ein rundes Kurvenknie. Ferner ist in einer Richtung zwischen der tetragonalen und der digonalen Achse eine Abrundung des Knickes zu erwarten.

* l. c.

** W. Wolman, Über ein Verfahren der Eisenprüfung mit dem magnetischen Spannungsmesser, Messungen an Eiseneinkristallen. Diss. Aachen 1927; Arch. f. Elektrot. **19**, 386, 1927, Nr. 3.

*** l. c.

Wolman gab leider die Orientierung seiner Kristalle zur Feldrichtung nicht an, so daß nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob das Nichtauftreten des Knickes auf die Orientierung oder die mangelhafte Güte seiner Kristalle zurückzuführen ist. Die Absolutwerte der Fig. 20 in Wolmans Abhandlung sprechen für einen verfestigten digonal orientierten Kristall.

Schlußbemerkung.

Die Magnetisierung der Eiseneinkristalle scheint überraschend einfachen Gesetzen zu gehorchen, die weiterer Erforschung wert scheinen und denen keine experimentellen Schwierigkeiten mehr entgegenstehen, falls es nur gelingt, größere Kristalle herzustellen oder Stäbe so zu kristallisieren, daß die einzelnen Körner dieselbe Orientierung haben. Dadurch würde es ermöglicht, die Meßunsicherheiten völlig zu eliminieren und so zu endgültigen Gesetzen zu gelangen, die der Erkenntnis des Wesens des Ferromagnetismus die Bahn ebnen würden.

Die vorstehende Untersuchung* wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Professor Dr. Gerlach für das lebhafte Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für manchen wertvollen Ratschlag herzlich zu danken.

Tübingen, März 1928.

* Der Helmholtz-Gesellschaft und dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft sei für mannigfache Unterstützung auch hier herzlicher Dank ausgesprochen. Walther Gerlach.

(Mitteilung aus dem Röntgeninstitut der Universität Bonn.)

Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten verschiedener Metalle und organischer Verbindungen im kurzwelligen Röntgengebiet.

Von **H. Stumpen** in Bonn.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten* an Röntgenstrahlen sind in letzter Zeit mehrfach durchgeführt worden. Die homogene Strahlung wurde dabei teils durch Filterung des Strahlengemisches, teils mit Hilfe eines Spektrometers erhalten. In letzterem Falle wurde durchweg im Prinzip die Braggsche Drehkristallmethode verwandt. Die weitgehendsten Arbeiten in der letzten Zeit sind wohl die von Richtmyer** und Allen***. Allen bestimmte die Schwächungskoeffizienten von C, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, W, Pt, Au, Pb und Paraffin, ferner in einer zweiten Arbeit die von Ba, Bi, Th, U und Pd. Die Messungen wurden teilweise über einen Wellenlängenbereich von 0,08 bis 4,0 Å ausgeführt. Allen verwandte sowohl Eigenstrahlung wie auch kontinuierliche Strahlung, die mit Hilfe der Braggschen Methode homogenisiert wurde. Die Allenschen Schwächungskoeffizienten können infolge ihrer äußerst sorgfältigen und exakten Bestimmung wohl als die zuverlässigsten gelten. Allen stellt an Hand seiner zahlreichen Untersuchungen zur Berechnung von μ/ϱ die im allgemeinen mit den Ergebnissen der Beobachtung übereinstimmende Formel auf:

$$\frac{\mu'}{\varrho} = 0{,}0132\,\frac{N^4}{A}\cdot\lambda^{2{,}92} \quad \text{und} \quad \frac{\mu''}{\varrho} = 0{,}00181\,\frac{N^4}{A}\cdot\lambda^{2{,}92},$$

wo

N = Atomnummer (Ordnungszahl),

A = Atomgewicht,

ϱ = Dichte,

---

* Wir gebrauchen den Ausdruck „Schwächungskoeffizient" für die Gesamtschwächung, die ein Röntgenstrahl beim Durchgang durch eine materielle Substanz infolge von wahrer Absorption und von Streuung erfährt. Die häufig auch hierfür gebrauchte Bezeichnung „Absorptionskoeffizient" soll auf den Koeffizienten der wahren Absorption beschränkt bleiben.

** F. K. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.

*** S. I. Allen, ebenda **28**, 907, 1926; **24**, 1, 1924; **27**, 266, 1926.

$\bar{\mu}'$ ist der Koeffizient der wahren Absorption für solche λ, die kleiner sind als die K-Absorptionsgrenze,

$\bar{\mu}''$ derjenige für solche λ, die größer sind als die der K-Absorptionsgrenze.

Richtmyer findet zur Berechnung von $\bar{\mu}/\lambda$ die Formel

$$\frac{\bar{\mu}'}{\varrho} = 0{,}0136\,\frac{N^4}{A}\,\lambda^3 \quad \text{und} \quad \frac{\bar{\mu}''}{\varrho} = 0{,}000\,529\,\frac{N^{4{,}3}}{A}\cdot\lambda^3.$$

Walter* errechnet als günstige Formel

$$\frac{\bar{\mu}'}{\varrho} = 0{,}0160\,\frac{N^{3{,}94}}{A}\,\lambda^3 \quad \text{und} \quad \frac{\bar{\mu}''}{\varrho} = 0{,}000522\,\frac{N^{4{,}3}}{A}\cdot\lambda^3.$$

Während also nach Richtmyer und Walter $\bar{\mu}/\varrho$ dem λ^3-Gesetz folgt, ist der Exponent nach Allen im allgemeinen 2,92; in manchen Fällen findet Allen ein Schwanken des Exponenten bis 2,6. Die Waltersche Arbeit stellt unter anderem einen Vergleich der bis jetzt vorliegenden Absorptionsmessungen an einer Reihe von Elementen dar. Es ergibt sich, daß zwischen den einzelnen Meßergebnissen häufig Differenzen, in manchen Fällen bis zu 30 % bestehen. Wenn man aber die zahlreichen Fehlerquellen in Betracht zieht, die bei derartigen Ionisationsmessungen in Frage kommen können, so sind Differenzen erklärlich, besonders wenn man berücksichtigt, daß experimentell immer Schwächungskoeffizienten bestimmt werden, von denen erst der nur unsicher bekannte Streukoeffizient abgezogen werden muß, um den Absorptionskoeffizienten zu ergeben.

Wenig wurden Absorptionskoeffizienten von Verbindungen bestimmt. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse von Abschwächungsmessungen einiger organischer Verbindungen, die sich hauptsächlich aus leichtatomigen Elementen zusammensetzen, mitgeteilt. Organische Verbindungen untersuchten Olson, Elmer, Dershem und H. H. Storch**. In der vorliegenden Arbeit kamen zur Messung die Schwächungskoeffizienten von $C_7\,H_8$ (Toluol), $C_8\,H_{10}$ (Xylol), $C_{18}\,H_{32}\,O_2$ (Oleinsäure), $C_{16}\,H_{32}\,O_2$ (Palmitinsäure) und $C_{18}\,H_{36}\,O_2$ (Stearinsäure). Es wurden ferner Schwächungsmessungen in H_2O, Cu, Al, Ag ausgeführt, deren Ergebnisse mit früheren Messungen verglichen wurden und hauptsächlich zur Kontrolle des angewandten Verfahrens dienen sollten. Der Wellenlängenbereich erstreckte sich ungefähr von 0,1 bis 0,72 Å. Ferner wurde die Eigenstrahlung von Cu (1,4 Å) zu einzelnen Messungen verwandt.

---

* B. Walter, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **35**, 929, 1927.

** A. R. Olson, Elmer Dershem a. H. H. Storch, Phys. Rev. **21**, 30 1923.

Apparate und Versuchsanordnung. Als Strahlenquelle standen zur Verfügung einige Glühkathodenröhren (Fabrikat Müller) mit Kupfer-, Silber-, Molybdän- und Wolframantikathode. Die Kupfer- und Silberröhre besaßen außerdem Lindemannfenster. Die Röhre mit Wolframantikathode war für Belastungen bis zu 200 kV bei 3 mA geeignet. Die Röhren wurden betrieben mit einer Hochspannungseinrichtung der Firma Koch & Sterzel (Dresden). Die Einrichtung war für Abnahme von Gleichspannung bis zu 220 kV eingerichtet. Die Schaltung ist in Fig. 1 angedeutet.

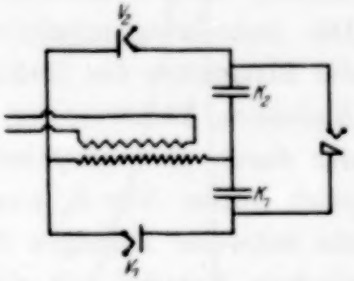


Fig. 1.

Die Versuchsanordnung stellt Fig. 2 dar.

Die Anordnung bestand zunächst aus einem Spektrometer nach dem Braggschen Prinzip, das mit einer Einstellskale versehen war, die eine Einstellung bis auf 1 Minute genau gestattete. Der Ionisationsstrom wurde mit Hilfe eines hochempfindlichen Wulfschen Einfadenelektrometers (Fabrikat Leybold) gemessen. Anfänglich wurde nach der gebräuchlichen Methode eine Ionisationskammer verwandt. Aber es machte sich bei der hohen Elektrometerempfindlichkeit noch eine die Fehlergrenze übersteigende Luftionisation bemerkbar, wenn die Röntgenapparatur nicht in Betrieb

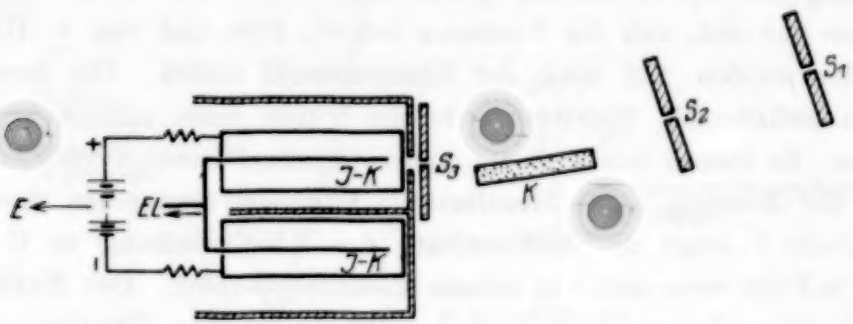


Fig. 2.

war. Isolationsfehler der Kammer wurden von vornherein dadurch ausgeschaltet, daß die Elektrode direkt vom Elektrometer in die Ionisationskammer ohne Verwendung von Isolationsmaterial wie Schwefel usw. eingeführt wurde. Zur Vermeidung dieses durch Luftionisation erzeugten Ionisationsstromes wurde, wie sich aus Fig. 2 ergibt, noch eine zweite gleiche Kammer angebracht, die auf entgegengesetztes gleiches Potential aufgeladen wurde. Die beiden Kammerelektroden führten, wie sich aus der schematischen Zeichnung Fig. 2 ergibt, ebenfalls ohne Schwefelisolation durch eine Öffnung in den Kammern zum Elektrometer. Der durch Luft-

ionisation erzeugte Ionisationsstrom wurde dadurch kompensiert. Das System Kammern und Elektrometer befand sich zum Schutze gegen Streustrahlung in einem Bleigehäuse, in dem sich nur eine Öffnung für den Eintritt des Strahlenbündels, sowie für das Elektrometerfernrohr befand. Die Anordnung arbeitete einwandfrei. In Fig. 2 stellen S_1, S_2 und S_3 die Bleispalten des Elektrometers dar, G das Bleigehäuse für das System Kammern, Elektrometer, K den Kristall. Der Kristall war ein Kalkspat, der durch photographische Aufnahmen auf seine Brauchbarkeit hin geprüft wurde. Vor S_3 wurde die absorbierende Substanz angebracht. Für die teilweise flüssigen Substanzen wurden Celloloidbehälter aus 3 mm starkem Material mit einem dünnen Fenster verwandt, die sich gut bewährten. Die untersuchten Substanzen, Säuren usw. wurden von Kahlbaum (Berlin) bezogen, so daß wohl die Reinheit derselben gewährleistet ist.

Gang der Messungen und Resultate. Der Spektrometerkristall ließ sich bis auf 1 Minute genau einstellen. Die Wellenlängen lassen sich aus dem Reflexionswinkel errechnen. In dieser Arbeit wurden sie einer Tabelle in Siegbahns Buch „Spektroskopie der Röntgenstrahlen" entnommen. Eine Reihe von photographischen Aufnahmen der charakteristischen Linien verschiedener Metalle zeigte, daß die Wellenlängeneinstellung des Spektrometers genau war. Die einzelnen Messungen gingen so vor sich, daß die Kammern auf ein Potential von $\pm$ 100 Volt aufgeladen wurden und dann der Röntgenstrahl einfiel. Die Bewegung des sich aufladenden Elektrometerfadens wurde dann mittels Stoppuhr gemessen. Es kamen zunächst die Absorptionskoeffizienten verschiedener Metalle zur Messung, deren Resultate im folgenden angegeben sind.

Tabelle 1 zeigt die Meßresultate der Abschwächung in Cu. Es wurde Cu-Folie verwandt aus reinem Elektrolytkupfer. Der Meßbereich erstreckt sich über 0,12 bis 0,56 Å. Die Dicke des Absorbers ist in Zentimeter angegeben, falls nichts anderes angeführt ist.

Fig. 3 gibt die Abhängigkeit der μ/ϱ von der Wellenlänge wieder. In der Figur sind auch die Allenschen und Richtmyerschen Werte von μ/ϱ eingetragen. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse der Silberabsorption wieder.

Tabelle 3 gibt einige Meßergebnisse an Al wieder.

Fig. 4 gibt die Ergebnisse der Ag-Abschwächung graphisch dargestellt wieder.

Fig. 5 zeigt die Al-Abschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

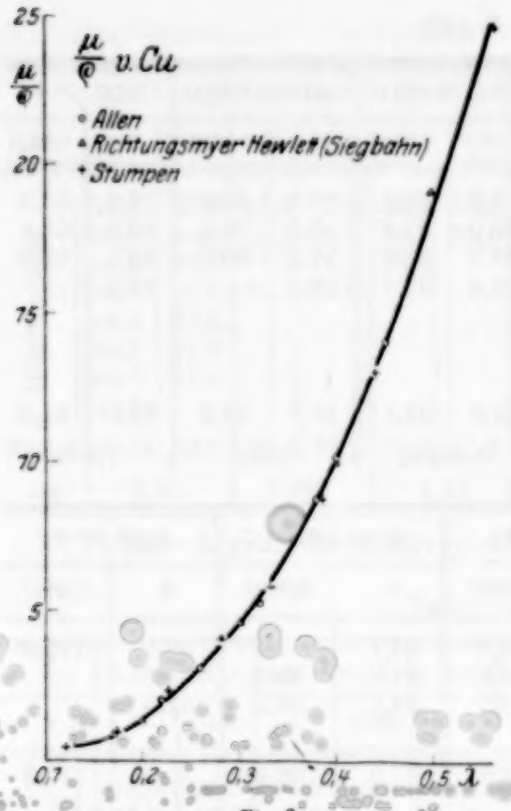


Fig. 3.

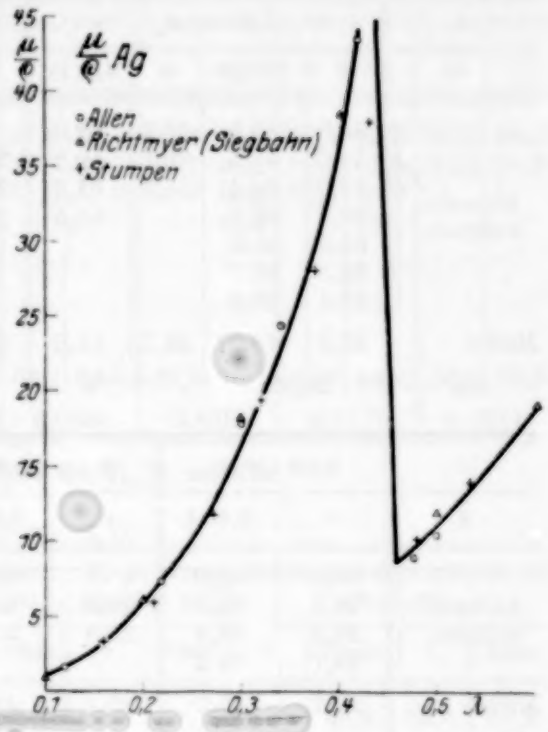


Fig. 4.

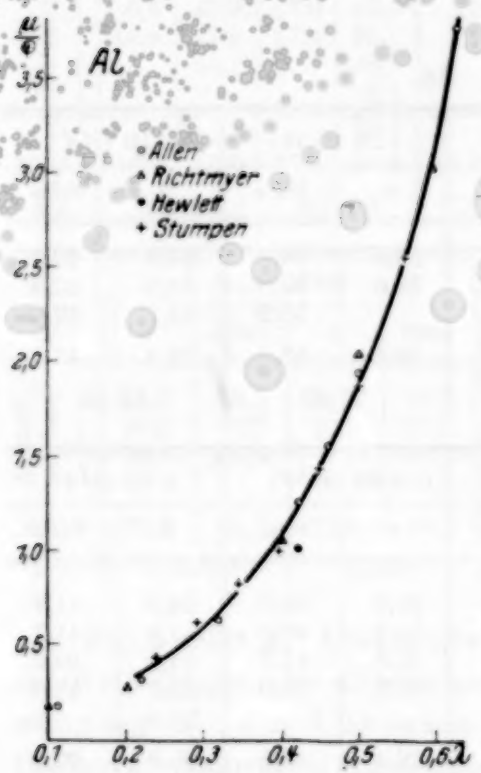


Fig. 5.

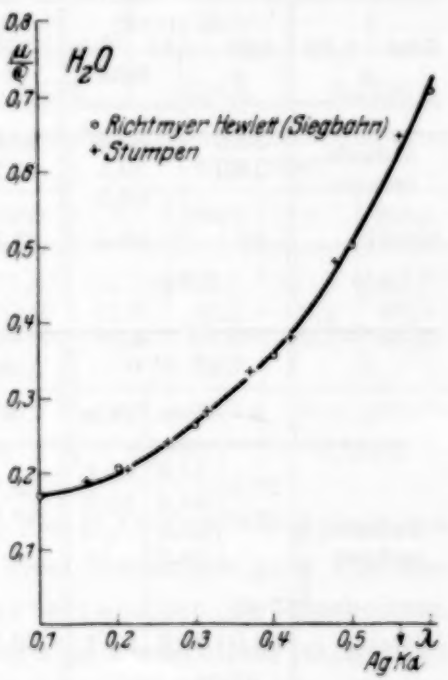


Fig. 6.

Tabelle 1. Cu.

λ	0,56 (Ag K_α)				0,12 (1° 9′)		0,174 (1° 39′)		0,227 (2° 9′)	
d	0	0,00151	0	0,00151	0	0,0963	0	0,0642	0	0,0321
Ablaufszeit/sec.	33,8	46,3	36,7	52,0	23,2	32,3	17,8	30,2	29,5	63,3
	34,0	46,5	36,7	50,5	22,0	31,2	17,7	30,2	32,6	65,5
	34,0	44,4	36,8	51,8	23,3	32,8	17,2	30,0	32,5	65,2
	33,4	45,3		51,5	22,2	32,1	17,8		31,5	
	32,5	46,5								
	32,5	46,7								
	32,4	46,8								
Mittel . .	33,2	46,07	36,7	51,6	22,6	32,1	17,6	30,2	32,0	64,6
μ/ϱ	24,32		24,72		0,4094.		0,945		2,459	

λ	0,280 (2° 39′)		0,330 (3° 9′)		0,385 (3° 39′)		0,438 (4° 9′)	
d	0	0,0214	0	0,0107	0	0,0107	0	0,0107
Ablaufszeit sec.	29,0	61,0	25,9	43,4	24,1	55,3	32,5	112,8
	28,2	62,5	24,6	44,1	24,0	55,2	33,8	
	29,8	66,4	25,8	44,0	24,1	56,5	31,5	
	29,7	66,2						
Mittel . .	29,2	64,2	25,4	43,8	24,0	56,0	32,6	112,8
μ/ϱ	4,136		5,722		8,90		13,04	

Tabelle 2. Ag.

λ	0,160 (1° 34′)		0,215 (2° 4′)		0,270 (2° 34′)		0,320 (3° 4′)	
d	0	Folie	0	Folie	0	Folie	0	Folie
Ablaufszeit/sec	18,0	30,2	31,8	51,5	29,5	54,0	24,9	40,8
	18,2	30,5	31,3	50,0	29,6	53,2	26,2	43,3
		30,3				53,9	25,1	42,7
Mittel . .	18,1	30,3	31,5	50,7	29,5	53,7	25,4	42,2
μ/ϱ	3,245		5,996		11,32		19,19	

λ	0,375 (3° 34′)			0,430 (4° 4′)		0,480 (4° 34′)		0,532 (5° 4′)	
d	0	Folie	Folie	0	Folie	0	Folie	0	Folie
Ablaufszeit/sec	23,9	34,0	50,8	33,7	53,8	26,8	45,0	24,2	41,7
	24,0	34,4	52,0	32,5	52,6	25,8	46,8	24,0	41,7
		35,5			55,9	26,8	47,7	23,7	40,6
		34,8				26,3	48,0	23,2	42,0
								24,4	
Mittel . .	24,0	34,6	51,4	33,1	54,1	26,4	46,8	23,9	41,5
μ/ϱ	27,65—28,78			38,0		10,82		13,905	

Tabelle 3. Al.

λ	0,56 (Ag K_α)		0,500 (4°45′)		0,449 (4° 15′)		0,396 (3°45′)		0,343 (3°15′)		0,290 (2°45′)		0,238 (2°15′)	
d	0	0,1045	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,2	0	0,2
Ablaufszeit/sec	42,5	90,5	27,9	79,8	32,8	71,9	31,8	56,0	29,7	47,4	30,4	42,3	30,7	38,8
	44,5	90,7	28,5	81,1	32,8	70,1	32,8	54,7	29,7	46,1	30,2	42,8	30,2	38,2
	43,0	91,3	28,8	76,3	32,9		31,9	53,9	30,0	46,5	31,1	40,5		
	44,5	88,5	28,4	75,3						45,6		42,9		
	44,5	87,5												
	44,5	91,3												
	42,0	87,5												
	43,7													
Mittel	43,64	89,6	28,2	77,1	32,8	71,0	32,1	54,8	29,8	46,4	30,6	42,1	30,5	38,5
μ/ϱ	2,55		1,863		1,43		0,9904		0,826		0,6179		0,4311	

Tabelle 4 gibt die Meßergebnisse an H_2O wieder.

Tabelle 4. H_2O.

λ	0,56 (Ag K_α)		0,475 (4° 30′)		0,4227 (4°)		0,3699 (3° 30′)		0,3171 (3°)			
d	0	Filter	0	Filter	0	Filter	0	Filter	0	Filter	0	Filter
Ablaufszeit/sec	16,7	46,5	16,9	37,9	19,3	35,6	23,8	56,5	24,7	48,9	23,6	47,2
	16,5	45,7	17,4	35,2	19,5	35,2	23,4	58,9	24,2	50,0	23,3	48,8
	16,8	46,8	17,0	37,0	19,2	35,6	23,5	55,5	23,4	50,0	23,7	
	16,8	47,8	17,4	36,2			24,7	55,7				
		46,2		38,1			23,6	55,8				
				36,6				55,7				
				35,2								
Mittel	16,7	46,6	17,1	36,6	19,3	35,4	23,8	56,3	24,1	49,6	23,4	48,0
μ/ϱ	0,6494		0,4816		0,3839		0,335		0,2808		0,2796	

λ	0,264 (2°30′)				0,211 (2°)		0,158 (1°30′)			
d	0	Filter	0	Filter	0	Filter	0	Filter	0	Filter
Ablaufszeit/sec	26,6	49,5	21,5	39,2	29,5	61,5	21,2	53,2	40,0	62,7
	26,8	49,2	20,5	37,0	28,5	60,0	21,8	50,2	39,2	60,6
	26,4	50,4	21,0	38,9	29,5	59,6	22,5	51,6	39,1	65,0
				38,3	28,2	60,5		52,5		
Mittel	26,6	49,7	21,0	38,3	28,9	60,2	21,8	51,8	39,4	62,8
μ/ϱ	0,24325		0,2338		0,2044		0,1895		0,1815	

Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der μ/ϱ von H_2O in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Im allgemeinen zeigen diese Messungen gute Übereinstimmung mit den Allenschen und Richtmyerschen Meßergebnissen. Bei der Al-Absorption ergeben sich, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, geringe Differenzen; aber gerade bei Al ist auch in früheren Untersuchungen die

Übereinstimmung am wenigsten gut. Aus der Zusammenstellung von Walter ist dies deutlich ersichtlich. Der Grund ist wohl der, daß Al fast immer Verunreinigungen enthält. Die Berechnung von μ/ϱ wird sich also mit Hilfe der Allenschen Formel durchführen lassen. Bei Elementen, wo der Streuungskoeffizient σ/ϱ von Bedeutung ist, ist natürlich für die Beurteilung einer Absorptionsformel die genaue Bestimmung von σ/ϱ wichtig. Eine feststehende, allgemein gültige Formel, die in allen Fällen eine genaue Berechnung von μ/ϱ zuläßt, ist bisher nicht bekannt. Für Al findet Allen z. B., ausgehend von seiner obigen Formel:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\bar{\mu}}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho} = (13{,}9 - 14{,}0)\,\lambda^{2{,}92} + (0{,}14 \text{ bis } 0{,}18).$$

Wie oben schon angedeutet wurde, schwankt auch der Exponent von λ von $= 3{,}0$ bis $= 2{,}6$. Im übrigen zeigen die drei oben angegebenen Formeln von Allen, Walter und Richtmyer, angewandt auf die hier untersuchten Elemente, nur geringe Abweichungen, wie folgende Aufstellung zeigt.

	λ	0,1	0,2	0,5	0,6 Å
Al	Allen . . .	0,0168	0,127	1,85	3,15
	Walter . . .	0,01456	0,1165	1,82	3,146
	Richtmyer .	0,01444	0,1157	1,805	3,119
Cu	Allen . . .		1,336	18,95	33,03
	Walter . . .		1,163	18,17	31,4
	Richtmyer .		1,21	18,9	32,67

Abgesehen von einzelnen Werten, können die Abweichungen innerhalb der erlaubten Fehlergrenze liegen, jedenfalls bei den größeren Wellenlängen. Die beiden Formeln von Walter und Richtmyer können als völlig gleichwertig gelten. Experimentell ergibt sich die dargelegte Allensche Ansicht als die richtigste.

Schwächungskoeffizienten organischer Verbindungen. Der Gang der Messungen bei den oben angegebenen organischen Verbindungen war der gleiche wie bei den Metallen. Für die flüssigen Substanzen wurden die oben beschriebenen Celloloidgefäße verwandt. Die in fester Form darstellbaren Palmitin- und Stearinsäuren wurden in Form von verschiedener Dicke gegossen. Es seien zunächst die Meßresultate, sowie die graphischen Darstellungen angeführt. Tabelle 6 gibt das Zahlen-

material für die Absorption an Toluol C_7H_8, Fig. 7 die dazugehörige Darstellung. Zum Vergleich ist die Kurve für H_2O mit eingetragen.

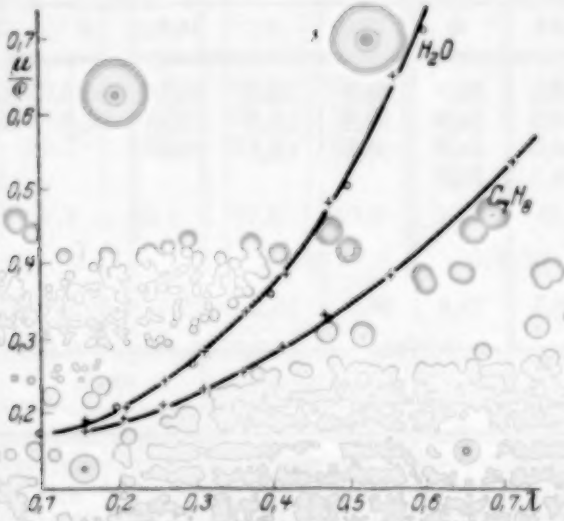


Fig. 7.

Tabelle 5. Toluol C_7H_8:

λ	$M_0\ K_\alpha$		$Ag\ K_\alpha$				0,4754 (4° 30′)			0,422 (4°)	
(mm) d	0	15,8	0	15,8	0	15,8	0	25,7	15,8	0	15,8
Ablaufszeit/sec	13,6	28,7	23,4	38.1	16,6	27,8	29,4	62,8	48,0	37,5	56,5
	13,6	28,6	22,7	38,2	16,3	28,2	30,0	61,2	47,1	38,7	57,2
	14,0	29,1	22,4	38,3	16,2	28,7			47,0	37,4	57,2
	13,9	29,1	22,2	38,7	16,5	27,8				38,5	
	13,8	29,2		38,7		27,3					
	13,5	28,3									
	13,5	28,6									
Mittel	13,7	28,8	22,7	38,4	16,4	27,9	29,7	62,0	47,4	38,0	56,9
μ/ϱ	0,5318		0,376		0,380		0,32238		0,3345	0,2826	

λ	0,369 (3° 30′)			0,3171 (3°)		0,2643 (2° 30′)				0,211 (2°)		0,158 (1° 30′)	
(mm) d	0	25,7	15,8	0	25,7	0	25,7	0	15,8	0	15,8	0	25,7
Ablaufsz./sec	33,8	60,0	50,5	32,2	55,9	36,6	60,2	39,8	34,8	31,5	41,5	36,0	52,7
	35,5	61,6	49,0	32,4	55,3	38,1	59,2	40,0	53,5	30,8	40,8	35,2	52,8
	33,3		48,8	32,4	53,2	37,2	59,2	40,7		31,7	40,2	35,5	52,7
	34,4			32,6				40,6		31,8		36,7	52,6
	35,5									30,7		35,8	
Mittel	34,5	60,8	49,1	32,4	54,8	37,2	59,5	40,2	54,1	31,3	40,8	35,8	52,7
μ/ϱ	0,2493		0,2525	0,2311		0,2054		0,2125		0,1897		0,1701	

Tabelle 6 und Fig. 8 geben die Meßresultate an Xylol C_8H_{10}.

Tabelle 6. Xylol C_8H_{10}.

λ	$M_0\ K_\alpha$		Ag K_α				0,422 (4°)		0,369 (3° 30′)	
(mm) d	0	15,8	0	15,8	0	15,8	0	25,7	0	15,8
Ablaufszeit/sec	13,6	28,6	16,2	26,5	15,2	25,5	36,5	68,7	34,0	48,9
	13,6	29,2	15,8	26,6	15,3	25,4	36,8	70,9	35,9	49,1
	14,0	28,0	15,8	26,5	15,1	25,5			34,5	49,6
	13,9	28,1	15,5							
	13,8									
	13,5									
	13,5									
Mittel	13,7	28,5	15,8	26,5	15,2	25,5	36,6	69,8	34,9	49,6
μ/ϱ	0,537		0,3765		0,3745		0,2911		0,251	

λ	0,3171 (3°)			0,2643 (2° 30′)			0,211 (2°)		0,158 (1° 30′)	
(mm) d	0	25,7	15,8	0	25,7	15,8	0	25,7	0	25,7
Ablaufszeit/sec	32,7	55,4	45,5	38,1	58,8	49,7	37,7	56,2	35,7	33,2
	32,4	53,2	45,2	38,6	58,9	51,7	37,8	57,7	36,7	52,6
	32,4	54,3		38,1	60,6	51,7	37,2	57,4	35,2	52,2
				39,2	59,0	50,7			36,0	
				38,2					35,5	
				38,1						
Mittel	32,5	54,3	45,3	38,3	59,3	50,7	37,5	57,1	35,7	52,7
μ/ϱ	0,232	0,2435		0,197	0,2057		0,1895		0,1714	

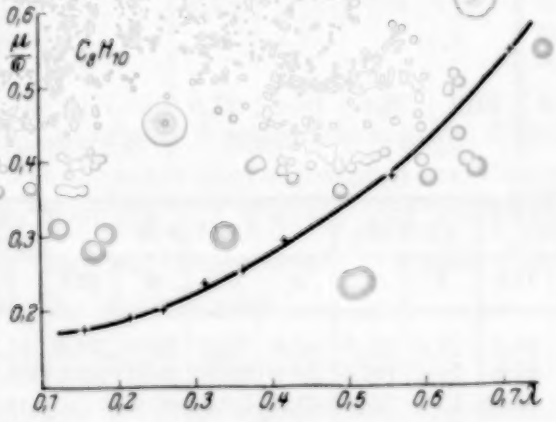


Fig. 8.

Es zeigt sich, daß die Schwächungswerte für Xylol durchweg um ein Geringes größer sind als die von Toluol.

Tabelle 7 und Fig. 9 sind die Meßergebnisse von $C_{18}H_{32}O_2$ (Olein).

Tabelle 7.

λ	0,158 (1° 30′)		0,2115		0,2643		0,3171	
(mm) d	0	25,7	0	25,7	0	15,8	0	25,7
Ablauf/sec	35,5	52,7	38,2	60,8	36,5	48,0	21,9	35,6
	34,8	52,1	38,2	59,8	36,0	50,6	21,1	36,4
	35,8	52,3	37,4	59,8	36,2	49,7	20,9	35,4
					36,2			35,4
Mittel	35,7	52,4	37,8	60,0	36,2	49,4	21,0	35,7
μ/ϱ	0,173		0,1997		0,2198		0,2306	

λ	0,3699		0,4227		Ag K_α		Mo K_α	
(mm) d	0	25,7	0	25,7	0	15,8	0	15,8
Ablauf/sec	34,1	62,5	38,8	76,8	19,3	33,5	13,6	32,2
	34,2	65,1	37,9	76,9	19,4	34,2	14,0	32,8
	34,3	64,9	38,0		18,6	33,8	13,9	32,7
		64,3	38,4				13,8	32,4
							13,5	
Mittel	34,2	64,2	38,4	76,9	19,1	33,8	13,7	32,5
μ/ϱ	0,2738		0,302		0,4037		0,6109	

Zum Vergleich ist in Fig. 9 die Absorptionskurve von Toluol eingezeichnet.

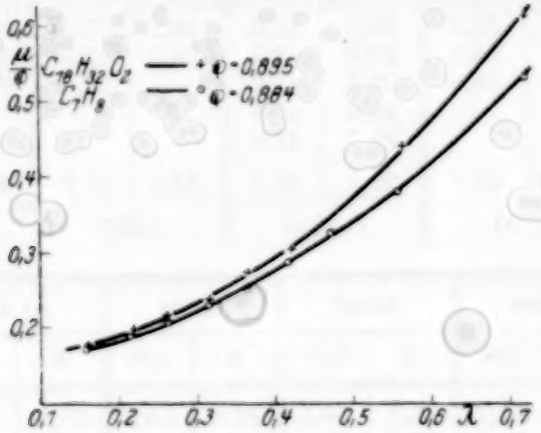


Fig. 9.

Tabelle 8 und 9, sowie Fig. 10 geben die Meßergebnisse an Palmitin- und Stearinsäure wieder.

Tabelle 8. Stearinsäure.

λ	0,1587		0,2115		0,2643			0,3171		
d	0	2,8	0	2,09	0	2,09	2,8	0	2,09	2,8
Ablauf/sec	35,1	52,8	30,7	42,7	32,3	48,0	55,7	31,5	47,3	54,1
	35,3	52,6	29,6	42,8	33,5	48,7	55,7	30,3	46,5	53,0
	35,5	52,6	29,7	42,8	32,6	48,2	54,8	31,5	46,7	53,8
			30,2	42,6						
			29,7							
Mittel . . .	35,3	52,7	30,0	42,7	32,8	48,3	55,4	31,1	46,9	53,6
μ/ϱ	0,169		0,1994		0,2186		0,221	0,2321		0,2296

λ	0,3699		0,4227		0,4754		Mo K_α		Ag K_α	
d	0	2,09	0	2,09	0	2,09	0	2,05	0	2,05
Ablauf/sec	32,1	50,0	33,2	55,8	27,9	51,2	12,4	36,8	19,6	39,9
	31,3	52,7	32,4	55,9	28,5	50,2	12,3	37,5	19,2	40,2
	32,3	53,2	32,9	56,0	28,4	50,6	12,6	36,6	19,4	40,0
	31,7	52,9				51,2	12,1			40,4
	33,1	52,7								
Mittel . . .	32,2	52,3	32,8	55,9	28,2	50,8	12,4	36,4	19,3	40,1
μ/ϱ	0,274				0,3345		0,6278		0,4212	

Tabelle 9. Palmitinsäure.

λ	0,1587		0,2115		0,2643		0,3171		
d	0	2,87	0	1,94	0	2,87	0	2,87	1,94
Ablauf/sec	35,7	55,2	29,8	42,0	32,2	57,5	31,0	57,8	48,7
	35,1	58,2	28,8	42,1	32,5	57,9	30,8	59,1	49,4
	35,5	56,8	29,6	41,6		57,8	31,6	58,5	48,8
	36,3		28,5	42,3					
			29,7	42,8					
Mittel . . .	35,6	56,7	29,3	42,2	32,3	57,7	31,1	58,4	48,9
μ/ϱ	0,190		0,2204		0,237		0,2573		0,2733

λ	0,3699		0,4227		0,4754		Ag K_α		Mo K_α	
d	0	1,94	0	1,94	0	1,94	0	1,94	0	1,94
Ablauf/sec	31,7	54,7	33,2	58,9	27,9	53,2	19,6	39,9	12,4	36,7
	32,0	54,2	32,4	58,0	28,5	51,1	19,2	39,6	12,3	36,1
	33,1	54,6	32,9	58,0	28,8	51,6	19,4	39,8	12,0	36,3
			33,7		28,4	51,2	19,3		12,0	
									12,1	
Mittel . . .	32,2	54,5	33,0	58,3	28,2	51,9	19,3	39,7	12,3	36,4
μ/ϱ	0,3159		0,3435		0,3683		0,4374		0,6556	

Zusammenfassung. Mit der angegebenen Zwei-Kammermethode war eine einwandfreie Bestimmung der Abschwächung bei hoher Elektrometerempfindlichkeit möglich. Bestätigt wird dies durch die gemessene

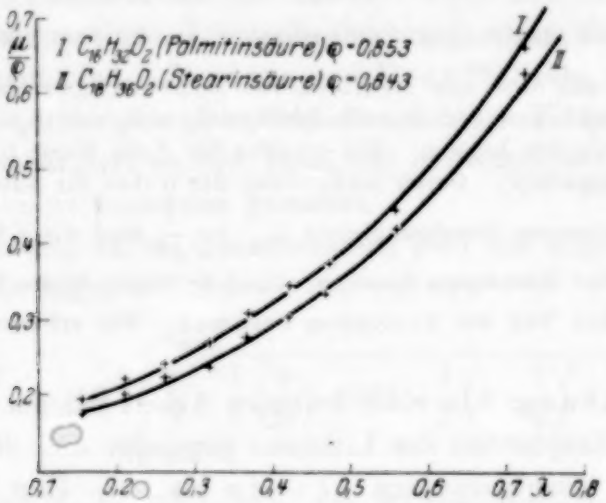


Fig. 10.

Abschwächung in Metallen, die im allgemeinen mit der von Allen und Richtmyer bestimmten übereinstimmt. Da die gemessenen Koeffizienten die bisher nicht genügend bekannte Streuung enthalten, die in diesem Wellenlängengebiet eine bedeutende Rolle spielt, so ist zunächst eine Prüfung der Frage, wie sich die Absorption additiv aus den Atomabsorptionen zusammensetzt, nicht möglich gewesen.

Eine genauere Diskussion der Ergebnisse soll folgen, wenn weitere Untersuchungen, die sich im Gange befinden, abgeschlossen sind.

Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. II.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1928.)

Es wird gezeigt, wie nach den Methoden von Schrödinger-Sugiura die Übergangswahrscheinlichkeiten der Quantensprünge $2_2 - 2_1$ und $3_2 - 2_1$ des Lithiumatoms berechnet werden können. Wir erhalten für f die Werte 0,7230 bzw. 0,0642 für diese Quantensprünge. Durch Anwendung der früher für Natrium und Lithium experimentell bewiesenen Gesetzmäßigkeit $a_{ki} \sim \frac{1}{n^3}$ sind die f-Werte der übrigen Quantensprünge der Hauptserie berechnet, und in dieser Weise haben wir Σf für den kontinuierlichen Teil der Absorption bestimmt. Wir erhalten $\sum_{\text{kont}} f = 0{,}171$.

1. Einleitung. In einer früheren Arbeit hat der Verfasser* die Intensität der Hauptserien des Lithiums gemessen und die Faktoren a_{ki} und b_{ik} für die Quantensprünge $1s - 4p$ bis $1s - 12p$ berechnet. Es hat sich dabei gezeigt, daß die a_{ki} proportional $1/n^3$ gesetzt werden können, wo n die variable Quantenzahl bedeutet. Dies Gesetz ist früher für die Hauptserienlinien des Natriums vom Verfasser experimentell gefunden** und später für Wasserstoff von Pauli*** und Sugiura**** quantenmechanisch abgeleitet.

Für die höheren Atome sind solche theoretische Überlegungen über die Sprungwahrscheinlichkeiten jedoch mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die älteren Versuche von Hoyt†, Thomas†† und Bartels†††, die Übergangswahrscheinlichkeiten im Natriumatom zu berechnen, haben deshalb ein recht negatives Resultat gegeben. Später hat Sugiura†††† die Werte von a_{ki} und f nach den Methoden von Schrödinger für die zwei ersten Linien der Hauptserie des Natriums berechnet. Im folgenden wird gezeigt, wie in derselben Weise die Sprungwahrscheinlichkeiten der ersten Linien der Hauptserie des Lithiums berechnet werden können.

2. Zentralfeld im Lithiumatom. Eine quantenmechanische Lösung eines Atomproblems mit mehreren Elektronen ist im allgemeinen

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927.
** B. Trumpy, ebenda **34**, 715, 1925.
*** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 489, 1926.
**** Y. Sugiura, Journ. de phys. **3**, 113, 1927.
† F. C. Hoyt, Phil. Mag. **46**, 135, 1923; Phys. Rev. **25**, 174, 1925; **26**, 749, 1925.
†† W. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.
††† H. Bartels, ebenda **32**, 415, 1925.
†††† Y. Sugiura, Phil. Mag. 1927.

sehr kompliziert. Es ist aber in vielen Fällen hinreichend genau mit den stationären Zuständen eines Elektrons, das sich in einem zentralen Kraftfeld bewegt, zu rechnen. Wir haben dies für das Lithiumatom ausgeführt, wobei nach Kramers* halbe Radial- und Azimutalquantenzahlen in den allgemeinen Quantenbedingungen eines klassischen Atommodells angewandt sind. Sugiura und Urey** haben gezeigt, wie in dieser Weise ein interatomares Feld für mehrere Elemente mit hoher Atomnummer konstruiert werden kann, das die Röntgenterme dieser Elemente sehr genau zu berechnen gestattet.

Mit Anwendung halber Quantenzahlen geht die allgemeine Quantenbedingung in die folgende Form über (Sugiura***):

$$n - k + \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \log_e 10 \cdot \int_{10^x \min}^{10^x \max} \sqrt{-\frac{1}{2}\left(\frac{\nu}{R}\right) \cdot 10^{2x} - \frac{1}{2}\left(k - \frac{1}{2}\right)^2 + Q}\, dx \cdots, \quad (1)$$

wo eine logarithmische Skale für den Radiusvektor r angewandt ist, so daß

$$x = \log_{10} \frac{r}{a_H} \quad \text{und} \quad a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2}.$$

a_H ist die halbe große Achse der Elektronenbahn, Q ist gegeben durch den Ausdruck

$$Q = \frac{r^2}{e^2 a_H} V;$$

V ist die potentielle Energie des Elektrons im Zentralfeld. Mit Hilfe der bekannten Terme ν/R, wo R die Rydbergsche Konstante bedeutet, ist es nun möglich, für einen bestimmten Quantenzustand mit bestimmten Zahlen n und k Q nach Gleichung (1) zu bestimmen. Zu diesem Zwecke

Tabelle 1.

n_k	$\nu/R_{\text{beob.}}$	$(n-k)_{\text{ber.}}$	n_k	$\nu/R_{\text{beob.}}$	$(n-k)_{\text{ber.}}$
2_1	0,396	0,98	4_1	0,0772	3,03
2_2	0,260	0,00	4_2	0,0639	1,99
3_1	0,148	1,99	4_3	0,0625	1,00
3_2	0,114	1,00	4_4	0,0625	0,02
3_3	0,111	0,01			

* H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.
** Y. Sugiura und H. Urey, Comm. Copenhagen Acad. Math.-Phys. **7**, 13, 1926.
*** Y. Sugiura, l. c.

werden die Kurven $-\frac{1}{2}\left(\frac{\nu}{R}\right)\cdot 10^{2x} - \frac{1}{2}\left(k-\frac{1}{2}\right)^2$ für eine Reihe der Quantenzustände konstruiert. Danach wird die Kurve Q so eingezeichnet, daß die Bedingung (1) für sämtliche Werte n_k befriedigt wird. Dies läßt sich ohne große Mühe ausführen. In Fig. 1 ist die so berechnete Funktion Q

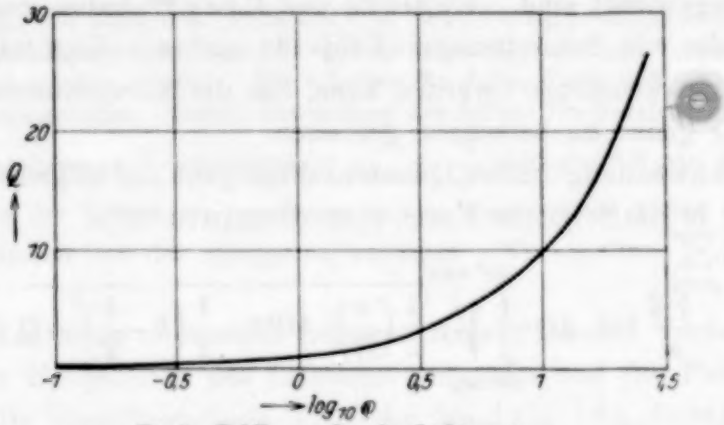


Fig. 1. Feldkurve für das Lithiumatom.

für Lithium eingezeichnet, und in Tabelle 1 sind einige verschiedene n_k und $(n-k)$ zusammengestellt.

Die Bedingung (1) ist für sämtliche n_k-Zustände ganz gut erfüllt.

3*. Eigenfunktionen der 2_1-, 2_2- und 3_2-Bahnen des Lithiums. Die Wellengleichung von Schrödinger hat in unserem Falle nach Abspaltung der Kugelfunktionen die folgende Form:

$$\varrho^2\frac{d^2\chi_{nk}}{d\varrho^2} + 2\varrho\frac{d\chi_{nk}}{d\varrho} - \left[\frac{\nu_{nk}}{R}\varrho^2 - 2Q + k(k-1)\right]\chi_{nk} = 0\ldots \quad (2)$$

$$k = 1, 2, 3\ldots.$$

und

$$\varrho = \frac{r}{a_H}.$$

Diese Gleichung wird in bekannter Weise übergeführt in

$$\frac{d^2R_{nk}}{d\varrho^2} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right)R_{nk} = 0,$$

indem

$$R_{nk} = \varrho\,\chi_{nk}.$$

Wenn $x = 2\sqrt{-A}\,\varrho$ gesetzt wird, erhält man

$$\frac{d^2R_{nk}}{dx^2} + \left(\frac{-1}{4} + \frac{\varkappa}{x} + \frac{\frac{1}{4}-\mu^2}{x^2}\right)R_{nk} = 0, \quad (3)$$

wo

$$\varkappa = \frac{B}{2\sqrt{-A}} \quad \text{und} \quad \mu^2 = \frac{1}{4} - C.$$

* Des besseren Verständnisses wegen sind die Rechnungen recht ausführlich wiedergegeben.

Die Lösung der Differentialgleichung (3) ist nach Whittaker und Watson*

$$R_{nk} = C_1 M_{\varkappa,\mu} + C_2 M_{\varkappa,-\mu}, \tag{4}$$

wo

$$M_{\varkappa,\pm\mu} = e^{-\frac{1}{2}x} x^{\frac{1}{2}\pm\mu}\left(1 + \frac{\frac{1}{2}\pm\mu-\varkappa}{1!(1\pm 2\mu)}x + \frac{(\frac{1}{2}\pm\mu-\varkappa)(\frac{3}{2}\pm\mu-\varkappa)}{2!(1\pm 2\mu)(2\pm 2\mu)}x^2\ldots\right)$$

(2μ nicht eine ganze Zahl).

Für große Zahlen (x) kann dieser Ausdruck nicht angewandt werden, er muß dann durch die folgende asymptotische Lösung von Whittaker ersetzt werden:

$$W_{\varkappa,\mu} \sim e^{-\frac{1}{2}x} x^{\varkappa}\cdot\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\{\mu^2-(\varkappa-\frac{1}{2})^2\}\cdot\{\mu^2-(\varkappa-\frac{3}{2})^2\}\cdots\{\mu^2-(\varkappa-n-\frac{1}{2})^2\}}{n!\,x^n}\right]. \tag{5}$$

Wir berechnen R_{nk} für große Werte von x durch Anwendung der Funktion (5), und wenn wir bei kleineren Werten für x die Gleichung (4) anwenden, müssen die R_{nk}-Kurven kontinuierlich ineinander übergehen, d. h. R_{nk} und $\frac{dR_{nk}}{d\varrho}$ müssen für die beiden Kurven dieselben Werte haben. In dieser Weise werden die beiden Konstanten C_1 und C_2 (4) festgelegt. Schrittweise zu kleineren Werten von x gehend, werden nun immer neue

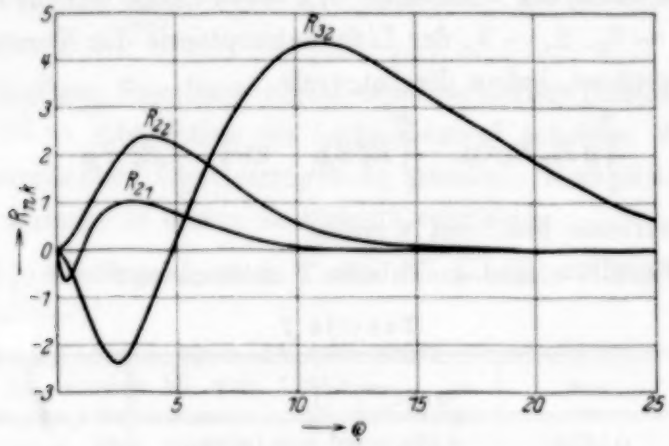


Fig. 2. R_{nk}-Kurven für das Lithiumatom.

Konstanten C_1 und C_2 berechnet, bis $x = 0$ wird. Hier müssen die Grenzbedingungen erfüllt werden. Die Berechnung der Ausdrücke (4) und (5) wie auch die schrittweise ausgeführte Integration gegen den Ursprung mit Berechnung der Konstanten C_1 und C_2 ist eine sehr mühevolle und zeitraubende Arbeit, weshalb wir nur die R_{nk} für die Quantenzustände 2_1, 2_2 und 3_2 des Lithiums berechnet haben. In Fig. 2 geben wir die so berechneten R_{21}, R_{22} und R_{32} wieder.

* E. T. Whittaker und G. N. Watson, Modern Analysis, Kap. 16, S. 337.

Die Kurven R_{21} und R_{32} schneiden beide die Abszissenachse nur zweimal, die Kurve R_{22} schneidet sie überhaupt nicht, wie zu erwarten war.

4. Berechnung von a_{ki} und f. Die Berechnung von a_{ki} nach Schrödinger gibt als Resultat*

$$\sum_i a_{ki} = \frac{1}{g_k} 2{,}682 \cdot 10^9 \left(\frac{\nu}{R}\right)^3 \frac{\left(\int_0^\infty \varrho R_k R_i d\varrho\right)^2}{\int_0^\infty R_k^2 d\varrho \int_0^\infty R_i^2 d\varrho}, \tag{6}$$

oder da nach Ladenburg**

$$f_{ki} = \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu^2} \cdot \sum a_{ki}, \tag{7}$$

so erhalten wir:

$$f_{ki} = \frac{1}{3 g_i} \left(\frac{\nu}{R}\right) \frac{\left(\int_0^\infty \varrho R_k R_i d\varrho\right)^2}{\int_0^\infty R_k^2 d\varrho \int_0^\infty R_i^2 d\nu};$$

g_i und g_k sind die Gewichte der Zustände i und k.

Mit Anwendung der Ausdrücke (6) und (7) haben wir für die Quantenübergänge $2_1 - 2_2$, $2_1 - 3_2$ der Lithiumhauptserie die Konstanten $a_{n_2, 2_1}$ und $f_{n_2, 2_1}$ berechnet, indem die Integrale

$$\int_0^\infty \varrho R_k R_i d\varrho, \quad \int_0^\infty R_k^2 d\varrho \quad \text{und} \quad \int_0^\infty R_i^2 d\varrho$$

durch Planimetrieren bestimmt wurden.

Unsere Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$n_2 - 2_1$	ν/R	$a_{n_2, 2_1}$ sec^{-1}	f	
$2_2 - 2_1$	0,1358	$3{,}576 \cdot 10^7$	0,7230	Berechnet
$3_2 - 2_1$	0,2818	1,3663	0,0642	
$4_2 - 2_1$	0,3323	0,5765	0,0195	Aus unseren früheren Versuchen berechnet
$5_2 - 2_1$	0,3555	0,2950	0,0087	
$6_2 - 2_1$	0,3681	0,1707	0,0047	
$7_2 - 2_1$	0,3756	0,1074	0,0028	
$8_2 - 2_1$	0,3804	0,0720	0,0019	
$9_2 - 2_1$	0,3838	0,0506	0,0013	
$10_2 - 2_1$	0,3861	0,0369	0,0009	
$11_2 - 2_1$	0,3879	0,0277	0,0007	
$12_2 - 2_1$	0,3892	0,0213	0,0005	

* Y. Sugiura, l. c.

** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß a_{ki} für Na und Li bei höheren Quantenzahlen umgekehrt proportional der dritten Potenz von n gesetzt werden kann*. Von $4_2 - 2_1$ an haben wir dann die a_{ki}-Werte nach diesem $\frac{1}{n^3}$-Gesetz berechnet. Wir erhalten für die Summe der berechneten f den Wert

$$\sum_{n=2}^{\infty} f = 0{,}829.$$

Da nach Kuhn** und Thomas*** die totale Summe von f gleich 1 gesetzt werden kann, berechnen wir die zu der kontinuierlichen Absorption gehörigen $\sum_{\text{kont}} f$ zu

$$\sum_{\text{kont}} f = 0{,}171.$$

Für Natrium hat Sugiura**** für die Zahlen f die folgenden Werte gefunden:

$$\sum_{n=2}^{\infty} = 0{,}955 \quad \text{und} \quad \sum_{\text{kont}} f = 0{,}04.$$

Für Lithium ist also $\sum_{\text{kont}} f$ etwas größer als für Natrium, was auch zu erwarten war.

Die vorläufigen Resultate einer experimentellen Untersuchung über die kontinuierliche Absorption im Lithiumdampf scheinen die hier ausgeführten theoretischen Überlegungen zu stützen. Eine Mitteilung hierüber wird in kurzem in dieser Zeitschrift erscheinen.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 7. Mai 1928.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927.
** W. Kuhn, ebenda **33**, 408, 1925.
*** W. Thomas, Naturwissensch. **13**, 627, 1925.
**** Y. Sugiura, Phil. Mag. **4**, 502, 1927.

Anwendung der Pauli-Fermischen Elektronengastheorie auf das Problem der Kohäsionskräfte.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

1. Es werden die kinetischen Abstoßungskräfte auf Grund der relativistischen Mechanik bestimmt und die Virialrelation als Gleichgewichtsbedingung erwiesen. 2. Der Thomas-Fermische Ansatz für die Abhängigkeit der Elektronenkonzentration von der potentiellen Energie bei $T = 0$ wird auf Grund des Prinzips des Energieminimums abgeleitet; nähere Betrachtung eines vereinfachten Atommodells. 3. Versuch einer Theorie des inneren Aufbau der Atomkerne mit Berücksichtigung der magnetischen Kräfte. 4. Der innere Aufbau der Sterne; Erklärung des überdichten Zustandes der Materie durch Gravitationskräfte.

§ 1. Die kinetischen Abstoßungskräfte und die Gleichgewichtsbedingungen bei Berücksichtigung der relativistischen Mechanik. In einer früheren Arbeit* habe ich gezeigt, daß die Bedingung des Energieminimums, welche den Normalzustand irgend eines mechanischen Systems (beim absoluten Nullpunkt der Temperatur) bestimmt, angewandt auf das Pauli-Fermi-Sommerfeldsche Metallmodell, mit dem Virialsatz äquivalent ist. Ich habe dabei die Elektronengeschwindigkeiten als klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit behandelt und dementsprechend die klassische Formel für die kinetische Energie benutzt. Ich möchte nun zunächst zeigen, daß die erwähnte Äquivalenz auch dann bestehen bleibt, wenn man die klassische Formel durch die exakte (relativistische) ersetzt.

Wir definieren also die kinetische Energie eines Elektrons durch die Formel $l = c^2 m = \frac{c^2 m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ (wobei seine Ruhenergie $m_0 c^2$ mitgerechnet wird). Als Funktion des Impulses $p = m v = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$ läßt sie sich durch die Formel

$$l = c^2 m_0 \sqrt{1 + p^2/m_0^2 c^2} \tag{1}$$

ausdrücken.

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Anzahl

$$d n = \frac{8 \pi}{h^3} p^2 d p \tag{2}$$

* ZS. f. Phys. **47**, 819, 1928.

der Elektronen in der Volumeneinheit, deren Impulse im Intervall $(p, p + dp)$ liegen, integriert von 0 bis zum Maximalwert p_0 von p, und dividiert durch die Gesamtzahl der Elektronen in der Volumeneinheit

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} p_0^3, \tag{2a}$$

so erhält man die mittlere kinetische Energie eines Elektrons $\bar{l}$. Mit der Abkürzung

$$\frac{p}{m_0 c} = x$$

lautet sie

$$\bar{l} = m_0 c^2 \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \sqrt{1 + x^2}\, x^2\, dx, \tag{3}$$

oder ausgerechnet:

$$\bar{l} = \frac{3}{8} m_0 c^2 \frac{1}{x_0^3} [x_0 \sqrt{1 + x_0^2}\,(1 + 2x_0^2) - \lg (x_0 + \sqrt{1 + x_0^2})]. \tag{3a}$$

In der relativistischen Formulierung des Virialsatzes tritt bekanntlich statt der doppelten kinetischen Energie der Ausdruck

$$m v^2 = \frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{p^2}{m} = \frac{p^2}{m_0 \sqrt{1 + p^2/m_0^2 c^2}}$$

auf.

Der Mittelwert dieses Ausdrucks für ein Elektron ist gleich

$$\overline{m v^2} = m_0 c^2 \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4\, dx}{\sqrt{1 + x^2}}. \tag{4}$$

Nun hat man

$$3 \int_0^{x_0} \sqrt{1 + x^2}\, x^2\, dx = \int_0^{x_0} \sqrt{1 + x^2}\, d(x^3) = x_0^3 \sqrt{1 + x_0^2} - \int_0^{x_0} \frac{x^4\, dx}{\sqrt{1 + x^2}}$$

und folglich

$$x_0 \frac{d\bar{l}}{dx_0} = 3 m_0 c^2 \left[- \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \sqrt{1 + x^2}\, x^2\, dx + \sqrt{1 + x_0^2} \right] = 3 m_0 c^2 \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4}{\sqrt{1 + x^2}} dx,$$

d. h.

$$\overline{m v^2} = x_0 \frac{d\bar{l}}{dx_0}. \tag{4a}$$

Es sei bemerkt, daß diese Beziehung der Identität

$$m v^2 = p \frac{dl}{dp} = x \frac{dl}{dx}$$

entspricht, sie läßt sich aber daraus durch Mittelwertsbildung nicht direkt ableiten. — Der explizite Ausdruck von $\overline{m v^2}$ als Funktion von x_0 lautet

$$\overline{m v^2} = \frac{9}{8} m_0 c^2 \frac{1}{x_0^3}\left[x_0 \sqrt{1 + x_0^2}\left(\frac{2}{3} x_0^2 - 1\right) + \lg(x_0 + \sqrt{1 + x_0^2}\right). \quad (4\,b)$$

Wir werden ihn aber im folgenden nicht brauchen. Die Gesamtenergie eines Pauli-Sommerfeldschen Metallmodells kann man ebenfalls als Funktion von x_0 darstellen, und zwar in der Form

$$W = N\overline{w} = N(\bar{l} + \bar{u}), \quad (5)$$

wo N die Gesamtzahl der freien Elektronen und $\bar{u}$ (x_0) die mittlere potentielle Energie eines Elektrons bedeutet. Führt man statt x_0 die zugehörige de Broglie sche Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{h}{p_0} = \frac{h}{m_0 c} \cdot \frac{1}{x_0} \quad (6)$$

ein, und betrachtet die positiven Ionen als Punktladungen, so kann man einfach

$$\bar{u} = -\frac{\beta}{\lambda_0} \quad (6\,a)$$

setzen, wo β einen Koeffizienten von der Größenordnung des Quadrats der Elektronenladung (ε) bedeutet*.

Die Konzentration der freien Elektronen im Normalzustand des Metalls oder, mit anderen Worten, dessen Dichte beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, läßt sich aus der Gleichung $W = \min.$, d. h.

$$\frac{d\,\bar{w}}{d\,x_0} = \frac{d\,\bar{l}}{d\,x_0} + \frac{d\,\bar{u}}{d\,x_0} = 0 \quad (7)$$

bestimmen.

Multipliziert man diese Gleichung mit x_0, so erhält man nach (4a)

$$\overline{m l^2} = -x_0 \frac{d\,\bar{u}}{d\,x_0} = -\lambda_0 \frac{d\,\bar{u}}{d\,\lambda_0}. \quad (7\,a)$$

Diese Beziehung ist aber nichts anderes als der Virialsatz in seiner allgemeinen Form.

§ 2. Das Thomas-Fermische Atommodell. Die angeführten relativistischen Verfeinerungen unserer früheren Resultate, haben keine praktische Bedeutung für die Elektronentheorie der Metalle, da in diesem

---

* Die Wellenlänge λ_0 ist gleich $\left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{1/3}$; sie stimmt also mit dem mittleren Elektronen- oder Ionenabstand praktisch überein.

Falle die Maximalgeschwindigkeit der freien Elektronen noch sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit bleibt.

Sie sind aber in einigen anderen Fällen zu berücksichtigen, wo man die Elektronen als ein stark komprimiertes Gas behandeln darf. Ein interessantes Beispiel hiervon bietet die Thomas-Fermische Theorie der komplizierteren Atome*. In dieser Theorie, die eine Schematisierung der Bohrschen Theorie (in Verknüpfung mit der Paulischen Äquivalenzregel) darstellt, faßt man die außerhalb des Atomkerns befindlichen Elektronen als eine um diesen Kern gravitierende Gaskugel auf. Die Elektronendichte n als Funktion des Kernabstandes wird bei Thomas durch die Bedingung

$$\frac{1}{2m} p_0^2 + u = 0 \tag{8}$$

bestimmt, unter der Voraussetzung einer kugelsymmetrischen Geschwindigkeitsverteilung an jeder Stelle. Die Bedingung (8) bedeutet, daß die schnellsten Elektronen gerade imstande sind sich ins Unendliche zu entfernen; dabei wird angenommen, daß die Maximalgeschwindigkeit der Elektronen noch klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist. Aus (8) folgt nach (2a) mit $u = -\varepsilon\varphi$ (φ Coulombsches Potential)

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2\varepsilon m \varphi)^{3/2}. \tag{8a}$$

Dieselbe Formel ist von Fermi aufgestellt worden durch Integration seiner Verteilungsfunktion nach den Geschwindigkeiten (wobei die Frage nach der Temperatur offen gelassen wurde).

Zur Bestimmung des Potentials φ als Funktion des Kernabstandes r, ist der obige Ausdruck in die Poissonsche Gleichung

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = 4\pi n \varepsilon \tag{9}$$

einzusetzen**.

Ich möchte nun zeigen, daß die Formel (8a) für den Fall des absoluten Nullpunkts der Temperatur aus der Bedingung des Energieminimums abgeleitet werden kann, wenn man sich vorstellt, daß

---

* L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

** Strenggenommen sollte man das effektive Potential, welches auf ein Elektron seitens der anderen und des Kernes wirkt, von dem Mittelwert des vollständigen Potentials, welches in der Gleichung (9) auftritt, unterscheiden.

die Verteilung der Elektronen im Geschwindigkeitsraum kugelsymmetrisch ist*.

Unter Beschränkung auf die klassische Mechanik läßt sich die Gesamtenergie des Elektronengases in der Gestalt

$$W = L + U = \int_0^\infty \frac{1}{2m} \overline{p^2}\, n\, 4\pi r^2\, dr - \frac{1}{2}\int_0^\infty \varphi\, \varepsilon\, n\, 4\pi r^2\, dr - \frac{Z\varepsilon^2}{2}\int_0^\infty \frac{1}{r}\, n 4\pi r^2 dr$$

schreiben, wo $Z\varepsilon$ die Kernladung bedeutet (bei der Bestimmung von φ wird deren Potential $Z\varepsilon/r$ mitberechnet).

Mit Rücksicht auf die Beziehungen $\overline{p^2} = \frac{3}{5} p_0^2$, (2a) und (9) erhält man:

$$W = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left[\gamma r^{1/3}\left(\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}\right)^{5/3} - r\varphi\,\frac{d^2(r\varphi)}{dr^2}\right] dr - \frac{Z\varepsilon}{2}\int_0^\infty \frac{d^2(\varphi r)}{dr^2}\, dr, \quad (10)$$

mit

$$\gamma = \frac{3}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{4\pi}{(4\pi\varepsilon)^{5/3}} \frac{h^2}{m} = \frac{3^{5/3}}{5 \cdot 2^{2/3} (4\pi)^{4/3}} \frac{h^2}{m\varepsilon^{5/3}}.$$

Bei der Ausführung der Variation von w kann das zweite Integral in (10) außer acht bleiben. Setzt man zur Abkürzung $\varphi r = f$ und $\frac{d^2 f}{dr^2} = f''$, so wird folglich

$$\delta W = \frac{1}{2}\int_0^\infty \delta\,[\gamma r^{1/3} f''^{5/3} - f f'']\, dr = 0. \quad (10a)$$

Dabei ist noch die Bedingung $\int_0^\infty n 4\pi r^2 dr = \text{konst}$ (= Anzahl der Elektronen) zu berücksichtigen. Diese Bedingung reduziert sich auf die Gleichung

$$\delta \int_0^\infty r f''\, dr = 0,$$

die wegen $\int_0^\infty r f''\, dr = [r f']_0^\infty - \int_0^\infty f'\, dr$ identisch befriedigt wird.

Die Eulersche Differentialgleichung von (10a) lautet

$$-f'' + \frac{d^2}{dr^2}\left(\frac{5}{3}\gamma r^{1/3} f''^{2/3} - f\right) = 0$$

* Diese Vorstellung ist sicher falsch, denn am Atomrand verschwindet die Radialgeschwindigkeit.

oder, nach zweimaliger Integration (unter Weglassen der Integrationskonstanten — was leicht zu rechtfertigen ist):

$$f = \frac{5}{6}\gamma r^{1/2} f'^{2/3},$$

d. h.

$$f'' = \left(\frac{6}{5\gamma}\right)^{2/3} \frac{f^{3/2}}{r^{1/2}}.$$

Diese Gleichung stellt aber nichts anderes dar, als die Differentialgleichung (9), wenn man dort den Thomas-Fermischen Ausdruck (8a) für n einsetzt.

Die obigen Resultate lassen sich leicht auf den relativistischen Fall übertragen. Man erhält dabei statt (8) die Beziehung

$$l_0 + u = m_0 c^2 \quad \left(l_0 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\right)$$

und dementsprechend, statt (8a),

$$n = \frac{8\pi}{h^3} m_0^3 c^3 \left(\frac{2\varepsilon q}{m_0 c^2} + \frac{\varepsilon^2 q^2}{m_0^2 c^4}\right)^{3/2}. \tag{11}$$

Wir wollen hier auf die relativistische Verfeinerung der Thomas-Fermischen Atomtheorie nicht eingehen. Wir möchten aber diese Theorie durch eine leichte Überschlagsrechnung ersetzen — oder eher ergänzen —, indem wir statt der wirklichen Verteilung der Elektronen, die durch die Formeln (8a) oder (11) gegeben ist, eine gleichförmige Verteilung innerhalb einer Kugel von bestimmtem Radius r_0 (dem „Atomradius") zugrunde legen. Der Allgemeinheit halber betrachten wir die Anzahl der Elektronen N und die Kernladungszahl Z als voneinander verschieden. Man erhält dabei für die Gesamtenergie des Elektronengases

$$W = \frac{3}{10m} p_0^2 N + \frac{3}{5} \frac{(\varepsilon N)^2}{r_0} - \frac{3}{2} \frac{NZ\varepsilon^2}{r_0}. \tag{12}$$

Die Größen p_0 und r_0 sind hier nicht als voneinander unabhängig zu betrachten. Es besteht nämlich zwischen ihnen die Relation

$$\frac{4\pi}{3} p_0^3 \cdot \frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{1}{2} N h^3,$$

d. h.

$$p_0 r_0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{1}{2} N\right)^{1/3} h \equiv \gamma N^{1/3}, \tag{12a}$$

welche das Paulische Prinzip ausdrückt. Es wird also

$$W = L + U = \alpha p_0^2 - \beta p_0, \tag{13}$$

mit

$$\alpha = \frac{3N}{10m} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{3N\varepsilon^2}{2\gamma}\left(Z - \frac{2}{5} N\right).$$

Die Bedingung des Energieminimums lautet

$$\frac{dw}{dp_0} = 2\alpha p_0 - \beta = 0. \tag{13a}$$

Wir erhalten folglich wieder die Virialrelation als Bedingung des Normalzustandes. Setzt man in diesen Gleichungen $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, $m = 9 \cdot 10^{-28}$ und $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, so ergeben sich die folgenden Zahlenwerte für die Maximalgeschwindigkeit $v_0 = p_0/m$ und den Atomradius:

$$v_0 = 5\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} 2^{1/3} \frac{\varepsilon^2}{h} N^{-1/3}\left(Z - \frac{2}{5}N\right) = 8 \cdot 10^7 N^{-1/3}\left(Z - \frac{2}{5}N\right) \text{ cm/sec},$$

$$r_0 = \frac{\gamma}{m v_0} = 2{,}5 \cdot 10^{-8} \frac{N^{2/3}}{\left(Z - \frac{2}{5}N\right)} \text{ cm}.$$

Für den Spezialfall eines neutralen Atoms ($N = Z$) reduzieren sich diese Formeln auf:

$$v_0 = 4{,}8 \cdot 10^{+7} Z^{2/3}, \quad r_0 = \frac{4{,}2}{Z^{1/3}} \cdot 10^{-8}. \tag{14}$$

Diese Zahlenwerte sind von der richtigen Größenordnung. Die Abnahme des Atomradius mit der Anzahl der Elektronen entspricht selbstverständlich nicht der Wirklichkeit; sie drückt aber in einer übertriebenen Form die merkwürdige Tatsache aus, daß die Atomabmessungen von der Anzahl der Elektronen praktisch unabhängig sind. Die Geschwindigkeit v_0 ergibt sich als etwas zu klein und stellt eher den Mittelwert der größten Geschwindigkeit für Elektronen der verschiedenen Schalen als den Maximalwert dar. In der Tat liegt nach der Bohrschen Theorie die Geschwindigkeit der innersten Elektronen in den komplizierten Atomen der Lichtgeschwindigkeit sehr nahe.

Es ist interessant zu bemerken, daß das skizzierte vereinfachte Atommodell sich gegenüber äußeren Beanspruchungen (in der Gestalt eines allseitigen Druckes oder Zuges) wie eine elastische Kugel verhält, mit dem Kompressibilitätsmodul

$$\varkappa = V_0\left(\frac{d^2 W}{dV^2}\right)_0,$$

wo $V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3$ das Atomvolumen bedeutet. Da $\frac{dW}{dV} = \frac{dW}{dp_0}\frac{dp_0}{dr_0}\frac{dr_0}{dV_0}$ und $\frac{d^2 W}{dV^2} = \frac{d^2 W}{dp_0^2} \cdot \left(\frac{dp_0}{dr_0} \cdot \frac{dr_0}{dV_0}\right)^2 = 2\alpha\left(\frac{\gamma}{2\pi r_0^4}\right)^2$ ist [wegen (13a)], so erhält man

$$\varkappa = \frac{2\alpha\gamma^2}{3\pi r_0^5} = \frac{2\alpha p_0^2}{3\pi r_0^3} \simeq 2 \cdot 10^9 Z^{10/3}, \tag{14a}$$

d. h. bei kleinen Atomnummern einen Wert von derselben Größenordnung wie für gewöhnliche starre Körper. Bei wachsender Atomnummer nimmt aber $\varkappa$ sehr rasch zu.

§ 3. Der innere Aufbau der Atomkerne. Die in § 1 betrachteten relativistischen Verfeinerungen spielen für Elektronengasmodelle der Atome keine wesentliche Rolle, denn auch in diesem Falle ist das Elektronengas — abgesehen von der unmittelbaren Nähe des Kernes — nicht sehr stark komprimiert. Ganz andere Verhältnisse ergeben sich dagegen, wenn man versucht, auch die komplizierteren Atomkerne auf eine ähnliche Weise, d. h. als eine Mischung eines Elektronengases und eines (ebenfalls entarteten) Protonengases zu behandeln. Da man es hier mit Abständen von der Größenordnung 10^{-13}, d. h. mit Konzentrationen von der Größenordnung 10^{+39} zu tun hat, so muß man nach (2a) für den Impuls p_0 der Elektronen, ebenso wie der Protonen, einen Wert von der Größenordnung 10^{-14} annehmen. Dies würde gemäß der klassischen Mechanik einer Geschwindigkeit $10^{-14}/m_0 = 10^{13}$ cm/sec für die Elektronen und 10^{11} cm/sec für die Protonen entsprechen. Es folgt daraus, daß in diesem Falle für die Teilchen beider Art — insbesondere für die Elektronen — die klassischen Ausdrücke der kinetischen Energie usw. nicht mehr gültig bleiben. Die in der Formel (3a) auftretende Größe x_0 hat für die Protonen die Größenordnung 1 und für die Elektronen die Größenordnung 10^3. Man kann deshalb die mittlere kinetische Energie eines Elektrons durch den asymptotischen Ausdruck

$$\bar{l} \simeq \frac{3}{4} m_0 c^2 x_0 = \frac{3}{4} c p_0 \tag{15}$$

darstellen. Es sei bemerkt, daß in diesem Grenzfall die Größen $\bar{l}$ und $\overline{m v^2}$ zusammenfallen. — Es ist ferner zu beachten, daß auch die mittlere potentielle Energie eines Elektrons — insofern nur elektrostatische (Coulombsche) Kräfte in Betracht gezogen werden — sich linear durch p_0 ausdrückt. Man hat nämlich nach (6a)

$$\bar{u} = -\frac{\beta}{h} p_0. \tag{15a}$$

Wie schon oben bemerkt wurde, muß der Koeffizient β von der Größenordnung des Quadrats der Elementarladung sein, d. h. von der Größenordnung $\varepsilon^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-19}$. Man hat also $\bar{u} \simeq -4 \cdot 10^7 p_0$ und folglich $\bar{l} + \bar{u} = (2{,}2\,10^{10} - 4 \cdot 10^7) p_0 \simeq 2{,}2\,10^{10} p_0 \simeq \bar{l}$. Diese Größe ist nach (15) wegen $x_0 = 1000$ etwa tausendmal größer als die Ruhenergie des Elektrons $m_0 c^2$. Wir sehen also, daß die elektrostatischen Kräfte nicht

imstande sind, das überkomprimierte Elektronengas zusammenzuhalten. Die der kinetischen Energie der Elektronen entsprechenden Abstoßungskräfte sind im betrachteten Falle von demselben Typus und von viel größerer Stärke, als die Coulombschen Anziehungskräfte, die man bei der günstigsten Anordnung der Elektronen und Protonen (bei welcher jedes Teilchen von Teilchen entgegengesetzter Art umgeben sein würde) erhalten könnte. Zu den von der Bewegung der Elektronen herrührenden Abstoßungskräften sind selbstverständlich noch solche hinzuzufügen, die der kinetischen Energie der Protonen entsprechen. Der Einfachheit halber wollen wir die letztere Energie nach der klassischen Formel berechnen, also durchschnittlich gleich

$$\bar{l}' = \frac{3}{10}\frac{p_0'^2}{m'} \tag{16}$$

für ein Proton setzen. Mit $m'/m_0 \sim 2000$ und $p_0' \sim p_0 \simeq 10^{-14}$ ergibt sich für l' ein Wert von derselben Größenordnung wie für $\bar{l}$ [zu demselben Ergebnis führt die Betrachtung zu der exakten Formel (3a)].

Es fragt sich nun, welche Anziehungskräfte sind es, die den oben betrachteten Abstoßungskräften das Gleichgewicht halten können? In einer früheren Arbeit habe ich die Hypothese ausgesprochen, daß diese Anziehungskräfte magnetostatische Coulombsche Kräfte sind, die von den magnetischen Momenten der Elektronen und der Protonen herrühren*. Nimmt man nämlich an, daß diese Kräfte bis zu den kleinsten Abständen umgekehrt proportional der vierten Potenz des Abstandes zunehmen, so müssen sie bei den Abständen von der Größenordnung 10^{-13} cm die elektrostatischen Kräfte stark überwiegen, so daß die letzteren hier einfach als „Störungskräfte" behandelt werden können (ebenso wie die magnetischen Kräfte in der Mechanik der äußeren Elektronenschalen). Damit die Elektronen und Protonen in dem betrachteten „Kernmodell" sich magnetisch anziehen könnten, d. h. eine negative magnetische Energie relativ zueinander hätten, müssen sie in einer bestimmten Weise orientiert werden. Wir wollen hier auf die Betrachtung des Mechanismus einer solchen gegenseitigen Orientierung nicht näher eingehen. Das einzige was wir brauchen, ist der resultierende Ausdruck für die mittlere potentielle Energie eines Teilchens. Diese Energie läßt sich offenbar in der Form

$$\bar{w}' = -\frac{\beta'}{\lambda^3} = -\frac{\beta'}{h^3}p_0^3 \tag{17}$$

* Die Elektrodynamik des rotierenden Elektrons. ZS. f. Phys. **37**, 261, 1926.

darstellen, wo β' ein Koeffizient von der Größenordnung des Produktes $\mu_1 \mu_2$ der magnetischen Momente eines Elektrons und eines Protons ist.

Wir wollen nun zwei Spezialfälle betrachten, je nachdem die kinetische Energie der Elektronen groß oder klein im Vergleich mit der kinetischen Energie der Protonen ist. Im ersten Falle ist die Gesamtenergie des Kernes gleich dem Produkt der Elektronenzahl mit der mittleren Energie eines Elektrons $\bar{w} \simeq \bar{l} + \bar{w}'$, d. h.

$$\bar{w} = \frac{3}{4} c p_0 - \frac{\beta'}{h^3} p_0^3, \tag{17a}$$

Die Gleichgewichtsbedingung $d\bar{w}/dp_0 = 0$ ergibt dabei

$$p_0^2 = \frac{c h^3}{4 \beta'} = \frac{c h^3}{4 \mu_1 \mu_2},$$

d. h. mit $\mu_1 \simeq 10^{-20}$ und $\mu_2 \simeq 10^{-23}$

$$p_0 \simeq 2 \cdot 10^{-13}.$$

Im zweiten Falle hat man nach (16):

$$\bar{w} = \frac{3}{10} \frac{p_0^2}{m'} - \frac{\beta'}{h^3} p_0^3, \tag{17b}$$

und folglich

$$p_0 = \frac{h^3}{10 m' \beta'} \simeq 1{,}6 \cdot 10^{-13}.$$

Es ergeben sich also in den beiden Fällen ungefähr dieselben Werte von p_0. Dies zeigt, daß die Energien $\bar{l}$ und $\bar{l}'$ tatsächlich näherungsweise übereinstimmen.

Die angeführte Abschätzung erweist sich jedoch, trotz ihrer guten Erfolge bezüglich der Größenordnung von p_0, als unbefriedigend aus dem Grunde, weil das durch die Gleichung $d\bar{u}/dp_0 = 0$ bestimmte Gleichgewicht labil ist, d. h. nicht einem Minimum, sondern einem Maximum der Energie entspricht*. Damit ein stabiles Gleichgewicht bestehen könnte, müßten die Anziehungskräfte langsamer zunehmen (mit Abnahme des Abstandes) als die Abstoßungskräfte. Eine Zurückführung der ersteren auf magnetische Wechselwirkungen der Elektronen und Protonen, wäre also nur dann möglich, wenn diese Wechselwirkungen bei sehr kleinen Abständen viel langsamer variierten als bei den größeren, etwa nach demselben Gesetz wie die elektrostatischen Wechselwirkungen. Dies scheint nicht ausgeschlossen zu sein, denn die Vorstellung der

* Diese Labilität ist selbstverständlich im dynamischen Sinne zu verstehen. Auf die Unmöglichkeit eines statischen Gleichgewichts habe ich schon früher (l. c.) hingewiesen.

„Magnetelektronen", die aufeinander wie gewöhnliche magnetische Dipole wirken, ist sicher eine grobe Schematisierung der wirklichen Verhältnisse. Es besteht also noch die wichtige Aufgabe, diese Verhältnisse auf Grund der Wellenmechanik zu untersuchen.

§ 4. Die überdichten Sterne. Wir haben bisher die Gravitationskräfte ganz außer acht gelassen. Es ist nun klar, daß sie nur bei ungeheuer großen kosmischen Massen eine bedeutende Rolle spielen können. Die Berücksichtigung dieser Kräfte ergibt die Möglichkeit, die Existenz von überdichten Sternen zu erklären. Ich möchte jedoch den entsprechenden Rechnungen einige Bemerkungen allgemeiner Art vorausschicken.

Nach Eddington sind die Atome innerhalb der Sterne infolge der dort herrschenden ungeheueren Temperaturen in einem sehr hohen Grade (eventuell vollständig) ionisiert. Dadurch wird der Umstand erklärt, daß nicht nur die Riesensterne, sondern auch die Zwerge als ideale Gaskugeln behandelt werden können. In bezug auf ihre Zusammensetzung lassen sich diese Gaskugeln als die Mischung eines Elektronengases und eines Ionen- oder Kernengases schematisieren.

Es fragt sich nun, ob eine solche Zusammensetzung tatsächlich durch die Temperatur und nur durch die Temperatur bedingt werden kann.

Die Metallkörper liefern uns ein sehr schönes Beispiel dafür, daß eine Abspaltung der Elektronen von den Atomen auch bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur teilweise stattfinden kann. In diesem Falle ist es kaum möglich, von einer echten Ionisation zu sprechen. Eine solche Ionisation, wie sie z. B. bei Gasen auftritt, wäre nämlich mit einer bedeutenden Energiezunahme verknüpft. Bei der Kondensation eines Metalldampfes hat man es dagegen mit einer Energieabnahme zu tun. Den resultierenden Metallkörper kann man als ein einziges Riesenmolekül betrachten; die bei seiner Bildung stattfindende Änderung des Elektronenzustandes läßt sich durch den Begriff der „Ionisation" ebensowenig beschreiben, wie diejenige Änderung, welche z. B. bei der Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen zu einem Wasserstoffmolekül auftritt. Es wäre richtiger, einen solchen Vorgang nicht als Ionisation oder Dissoziation, sondern als Assoziation zu bezeichnen. Der Kondensationsvorgang eines Metalldampfes besteht in der Tat in einer Annäherung der Atome, bei welcher die äußeren Elektronen nicht mehr mit bestimmten Atomen verbunden bleiben, sondern ein gasartiges System bilden, welches der Gesamtheit aller Atome — oder eher der positiven Ionen — angehört*.

* Vgl. meine erste Metallarbeit. ZS. f. Phys. **29**, 234, 1924.

Beim Fehlen äußerer Kräfte haben die Metalle eine bestimmte Dichte, die durch das Gleichgewicht zwischen den elektrischen Anziehungskräften und den kinetischen Abstoßungskräften charakterisiert wird. Wäre es aber möglich, durch irgendwelche äußere Kräfte einen Metallkörper weiter beliebig stark zu komprimieren, so würde dadurch eine weitere Abspaltung der inneren Elektronen hervorgebracht, d. h. eine höhere „scheinbare Ionisation" der Atome und eine entsprechende Verdichtung des sie umgebenden „Elektronengases". Dasselbe sollte auch bei nichtmetallischen Körpern eintreten; wie ich schon früher bemerkt hatte, müssen auch die dielektrischen Körper bei sehr starker Kompression metallisch leitend werden.

Bei extrem starken Kompressionen können sogar alle Elektronen abgespalten werden. Es ist also prinzipiell möglich, auch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ein System zu erhalten, das die von Eddington postulierten Eigenschaften hat, d. h. sich wie eine Mischung eines Elektronengases und eines Ionen- oder Kerngases verhält. Dazu ist nur erforderlich, einen extrem hohen Druck anzuwenden.

Ein solcher Druck kann nun tatsächlich im Innern der Sterne mit genügend großer Masse bestehen. Die Vermehrung der Dichte spielt dabei in bezug auf die kinetische Energie der Elektronen und Kerne dieselbe Rolle, wie die Erhöhung der Temperatur im Falle der gewöhnlichen, nicht überdichten Materie.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen wenden wir uns zur Aufstellung der quantitativen Bedingungen für das Auftreten — oder eher für das Bestehen — von überdichter Materie in dem soeben betrachteten Sinne, also beim absoluten Nullpunkt der Temperatur (d. h. praktisch bei nicht zu hohen Temperaturen).

Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die für das Elektronengas charakteristische Größe $x_0 = \frac{p_0}{m_0 c}$ groß oder klein gegen 1 angenommen wird (für die Kerne kann man sie immer als klein betrachten).

Im ersten Falle ist die mittlere kinetische Energie eines Elektrons oder eines Kernes nach denselben Formeln zu berechnen, die wir bei der Betrachtung des inneren Aufbaues der komplizierten Kerne benutzt hatten, d. h. nach den Formeln (15) und (16). Was die potentielle Energie anbetrifft, so ist zur elektrostatischen Energie noch die Gravitationsenergie (statt der magnetischen) hinzuzufügen. Betrachtet man den Stern als

eine homogene Kugel* mit dem Radius R und der Masse M, so ist seine Gravitationsenergie gleich $-\frac{5}{3}\frac{kM^2}{R}$ oder, auf ein Atom bezogen,

$$\bar{u}_g = -\frac{5}{3}\frac{kMm'}{R}, \tag{18}$$

wo $k = 6{,}68 \cdot 10^{-8}$ die Gravitationskonstante und m' die Masse eines Atoms bedeuten (der Einfachheit wegen identifizieren wir die letztere mit der Masse eines Kernes). Bezeichnet man die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit mit n', so kann man schreiben: $\frac{4\pi}{3} n' m' R^3 = M$, d. h. $R = \left(\frac{4}{4\pi}\frac{M}{m'}\right)^{1/3} n'^{-1/3}$ und folglich

$$\bar{u}_g = -\frac{5}{3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} k m'^{4/3} M^{2/3} n'^{1/3}. \tag{18a}$$

Die kinetische und die elektrische Energie pro Atom drücken sich durch die Summe

$$\bar{l} + Z(\bar{l} + \bar{u}) = \frac{3}{10}\frac{p_0'^2}{m'} + Z\left(\frac{3}{4}c - \frac{\beta}{h}\right)p_0$$

aus, wo Z die Anzahl der Elektronen in einem isolierten Atom (d. h. die Kernladungszahl) bedeutet. Es bestehen zwischen den Größen p_0, p_0' und den entsprechenden Konzentrationen n und n' die Beziehungen

$$\frac{p_0}{p_0'} = \left(\frac{n}{n'}\right)^{1/3} = Z^{1/3} \quad \text{und} \quad n' = \frac{8\pi}{3}\frac{p_0'^3}{h^3}.$$

Die auf ein Atom bezogene mittlere Energie läßt sich folglich in der Gestalt schreiben:

$$\bar{w} = \frac{3}{10}\frac{p_0'^2}{m'} - \gamma p_0' \tag{19}$$

mit

$$\gamma = \frac{5}{3} 2^{1/3}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{k m'^{4/3} M^{2/3}}{h} - \left(\frac{3}{4}c - \frac{\beta}{h}\right) Z^{4/3}. \tag{19a}$$

Man kann hier näherungsweise $m' = 2 Z m_H$ setzen, wo $m_H = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ die Masse eines Wasserstoffatoms ist. Führt man ferner die Masse der Sonne $M_1 = 2 \cdot 10^{31}$ ein und vernachlässigt den die elektrische Energie charakterisierenden Koeffizienten β/h gegen $c = 3 \cdot 10^{10}$, so erhält man

* Wir machen diese vereinfachende Annahme, um die unten angegebenen orientierenden Rechnungen übersichtlicher zu gestalten.

das folgende Resultat: Damit der Koeffizient γ positiv würde, d. h. damit der betrachtete Stern überhaupt existieren könnte, muß die Ungleichung

$$\frac{M}{M_1} \geqq 1 \tag{19b}$$

bestehen, d. h. die Sternmasse muß von derselben Größenordnung oder größer als die Sonnenmasse sein.

Es ist zu beachten, daß in der Nähe des kritischen Wertes $M = M_1$ eine sehr kleine Vermehrung von M eine sehr rasche Zunahme des Koeffizienten γ zur Folge haben muß. Ist der letztere bekannt, so kann man die Sterndichte aus der Gleichgewichtsbedingung $\frac{d\bar{w}}{dp_0'} = 0$ bestimmen. Es gilt nämlich

$$p_0' = \frac{5}{3} m' \gamma, \tag{20}$$

und folglich für die Dichte

$$\varrho = m' n' = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{5}{3}\right)^3 \frac{m'^4}{h^3} \gamma^3. \tag{20a}$$

Wäre z. B. M etwa doppelt so groß wie der kritische Wert M_1, so hätte man $\gamma \cong e \,.\, Z^{1/3} \cong 10^{10} Z^{1/3}$ und $\varrho = Z^3 \,.\, 10^{16}$. Die bisher beobachteten überdichten Sterne haben eine mittlere Dichte von einer viel kleineren Größenordnung, nämlich 10^6 bis 10^4. Ob dies auf ihre kleinere Masse zurückzuführen ist oder auf die in der angeführten Abschätzung vernachlässigte Änderung der Dichte mit dem Zentralabstand, oder schließlich auf den Einfluß der Temperatur, läßt sich kaum feststellen.

Wir wollen noch kurz den zweiten Fall betrachten, welcher einer mäßigen Konzentration des Elektronengases entspricht ($x_0 < 1$). In diesem Falle kann man die kinetische Energie der Kerne $\left(\bar{l}' = \frac{3}{10} \frac{p_0'^2}{m'}\right)$ gegen diejenige der Elektronen $\left(Z\,\bar{l} = \frac{3}{10} \frac{Z^{4/3}}{m} p_0'^2 \text{ pro Atom}\right)$ vernachlässigen und die auf ein Atom bezogene Energie durch die Formel

$$\bar{w} = \frac{3}{10} \frac{Z^{4/3}}{m} p_0'^2 - \gamma' p_0', \tag{21}$$

mit

$$\gamma' = \frac{5}{3} 2^{1/3} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{k m'^{4/3} M^{2/3}}{h} + \frac{\beta}{h} Z^{4/3} \tag{21a}$$

definieren. Setzt man hier

$$\beta = \varepsilon^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-19} \quad \text{und} \quad m' = 2Z \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-24}$$

ein, so ergibt sich

$$\gamma' \simeq \left[2 \cdot 10^{10}\left(\frac{M}{M_1}\right)^{2/3} + 4 \cdot 10^{7}\right] Z^{4/3}. \tag{21 b}$$

Es spielen also für Sterne, deren Masse sich derjenigen der Sonne annähert, die elektrischen Anziehungskräfte praktisch keine Rolle gegenüber den Gravitationskräften, sofern dabei die Formel (21) ihre Gültigkeit nicht verliert. Es ist aber leicht zu sehen, daß sie für den Fall $M = M_1$ nicht mehr gültig ist. Es wird dabei in der Tat wegen

$$\frac{d\overline{w}}{dp_0'} = 0, \quad p_0' = \frac{5}{3} \cdot 2 \cdot 10^{10}\, m = \dot{Z}^{-1/3} p_0 = Z^{-1/3}\, m v_0,$$

d. h. $v_0 \simeq Z^{1/3}\, 3 \cdot 10^{10} > c$. Berechnet man trotzdem die Dichte $\varrho = m' n'$ nach dieser Formel (die Größenordnung muß dabei sicher richtig herauskommen), so erhält man

$$\varrho = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{5}{3}\right)^3 \cdot \frac{8 \cdot 10^{30}\, m^3 m'}{h^3} = 2 \cdot 10^{6}.$$

Dieser Wert liegt ziemlich nahe an den beobachteten. Es scheint also gerechtfertigt, festzustellen, daß die Existenz der überdichten Sterne kein Temperatureffekt, sondern ein Gravitationseffekt ist. Die Temperatur muß, wenn sie sehr hoch ist, in entgegengesetzter Richtung wirken, d. h. die Dichte verkleinern.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgen-Institut.

Beiträge zur Methodik der Kristallklassenbestimmung.

Von **A. Hettich** und **A. Schleede** in Greifswald.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1928.)

Die neuen piezoelektrischen Methoden von Giebe und Scheibe und von Meissner wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Symmetriebestimmung experimentell erprobt. Es wird eine Systematik der zugrunde liegenden Erscheinungen gegeben. Für eine Reihe zum Teil wichtiger Körper wird wahrscheinlich gemacht, daß eine Revision ihrer bisherigen Klassifikation erforderlich ist.

Bei der Einreihung kristalliner Körper in die 32 Kristallklassen verläßt man sich bis heute im wesentlichen auf Beobachtungen über den Symmetriecharakter von Wachstums- und Auflösungserscheinungen. Verschiedene prinzipielle und technische Mängel machen eine kontrollierende Ergänzung dieser Methodik durch unabhängige Verfahren erwünscht. Teilweise ist eine solche Ergänzung bereits vorhanden, nämlich in Gestalt des Röntgenogramms, vor allem des Lauebildes; doch kommt man damit meist nicht weiter als zu der Einreihung in eine der elf röntgenographischen Sammelgruppen. Der Grund für diese Unzulänglichkeit liegt darin, daß das Lauediagramm nur Umlaufsinn um irgendwelche Richtungen festzustellen erlaubt. Man würde dagegen bis zur vollständigen Bestimmung der Kristallklasse fortschreiten, wenn es möglich wäre, auch noch die Polaritätseigenschaften eines Körpers zu erfahren. Dafür ist prinzipiell das piezoelektrische Verhalten maßgebend; doch hatte man bis vor kurzem keine wirksamen Methoden zur Untersuchung desselben. Solche sind nun neuerdings von Giebe und Scheibe und von Meissner entwickelt worden. Es schien lohnend, die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit dieser durch Erfahrung nur wenig geprüften Methoden besser kennenzulernen und außerdem die zugrunde liegende Systematik von Erscheinungen klarzulegen.

1. Die Hochfrequenzresonanzmethode von Giebe und Scheibe.

Nach Giebe und Scheibe* ist ein empfindlicher qualitativer Nachweis piezoelektrischer Erregbarkeit dadurch zu bewerkstelligen, daß die zu untersuchende Substanz in Form loser Kristallsplitter als Kondensatordielektrikum verwendet und durch Einschalten in einen Generatorkreis

* E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925.

mit hochfrequenten Feldschwankungen beansprucht wird; bei Variierung der Abstimmung des Generators treten dann niederfrequente Schwebungen auf, die mit Hilfe eines gleichrichtenden Empfängers als knatterndes Geräusch beobachtet werden können.

Über den Beitrag eines positiven oder negativen Giebe-Scheibe-Befundes zur Klassifizierung eines Stoffes wurde bereits früher in dieser Zeitschrift kurz diskutiert*. Der maßgebende Zusammenhang soll aber hier noch einmal ausdrücklich dargestellt werden:

Die 11 Klassen mit Symmetriezentrum geben keinen Effekt:	Die 21 Klassen ohne Symmetriezentrum sollen einen Effekt zeigen:
O_h, T_h	O, T_d, T
D_{3d}, C_{3i}	D_{3h}, C_{3v}, D_3, C_3, C_{3h}
D_{4h}, C_{4h}	C_{4v}, D_4, C_4, V_d, S_4
D_{6h}, C_{6h}	C_{6v}, D_6, C_6
V_h	C_{2v}, V
C_{2h}	C_2, C_s
Z	C_1

Die 11 Klassen mit Symmetriezentrum sind mit den röntgenographischen Haupttypen identisch. Zeigt eine Substanz keinen Giebe-Scheibe-Effekt, gehört also einer dieser 11 Haupttypen an, so kann durch Hinzuziehung des Lauediagramms über die Symmetrie vollständig entschieden werden. Dagegen besteht bei vorhandenem Giebe-Scheibe-Effekt, d. h. bei Zugehörigkeit zu einer der übrigen 21 Klassen, im allgemeinen Vieldeutigkeit. Trikline Körper sind sofort in die Klasse C_1 einzureihen.

Die von den Verfassern verwendete Versuchsanordnung ist aus Fig. 1a und b zu entnehmen. Die folgende Tabelle bringt eine Reihe von Versuchsresultaten**.

---

* A. Hettich und A. Schleede, ZS. f. Phys. **46**, 147, 1927.

** Während der Fertigstellung unserer Arbeit erschien eine Veröffentlichung von S. B. Elings und P. Terpstra über die Giebe-Scheibesche Methode; siehe ZS. f. Krist. **67**, 279, 1928; ein Teil der von diesen Autoren gebrachten Versuchsresultate deckte sich mit den unsrigen; die Arbeit von Elings und Terpstra bringt auch erstmalig eine genaue Schaltskizze für die Giebe-Scheibesche Versuchsanordnung. Da wir zu unseren Resultaten im Rahmen weiterer Überlegungen gelangten und ferner sich unsere Schaltung durch besondere Einfachheit auszeichnet, glauben wir, von einer Veröffentlichung nicht absehen zu sollen. In der Tabelle 1 sind die gleichzeitig mit Elings und Terpstra gefundenen Resultate mit × versehen.

Weiter bringen wir eine Zusammenstellung von Substanzen, die den Effekt besonders kräftig zeigen:

Hexamethylentetramin, Kaliumbromat, Kaliumtartrat,
Asparagin, Rhamnose.

Ferner folgt eine Zusammenstellung von Fällen, bei denen der Effekt sehr schwach war:

Bleiacetat, Cyanürsäureäthylester, Fructose,
Mannit, Rohrzucker, Strychnin.

Ein Versagen der Giebe-Scheibeschen Methode scheint nach dem vorliegenden Material am ehesten bei komplizierten organischen Körpern, wie Zuckern und Alkaloiden, in Betracht zu kommen. Aber selbst in

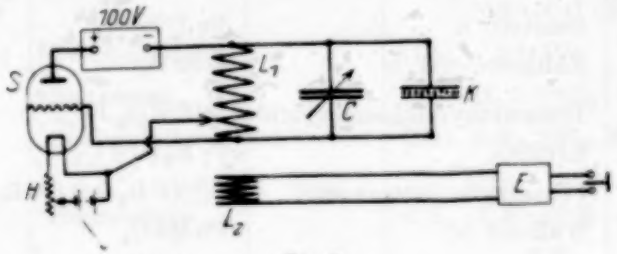


Fig. 1a.

S Generatorröhre; Telefunkenröhre RS 218 oder RE 134. L_1 Körperlose Spule mit 30 Windungen von 8 cm Durchmesser und Gesamtlänge 15 cm. *H* Heizwiderstand von 10 Ω, möglichst fein regulierbar. *C* Drehkondensator 500 cm ohne Feineinstellung, etwa „Geha". *K* Kondensator zum Einbringen der Substanz. L_2 Ledionspule, 75 Windungen, eng mit L_1 gekoppelt. *E* Loewe-Ortsempfänger. L_2 unmittelbar an Stelle der Sekundärspule des Empfängers.

solchen Fällen dürfte durch eine Steigerung der Empfindlichkeit die Entscheidung über piezoelektrische Erregbarkeit bzw. Nicht-Erregbarkeit erzielbar sein.

Eine weitere Grenze für die Anwendbarkeit der Methode bildet natürlich die Leitfähigkeit des Materials; bei Carborund und Zinkit können aus diesem Grunde von vornherein keine Effekte erwartet werden.

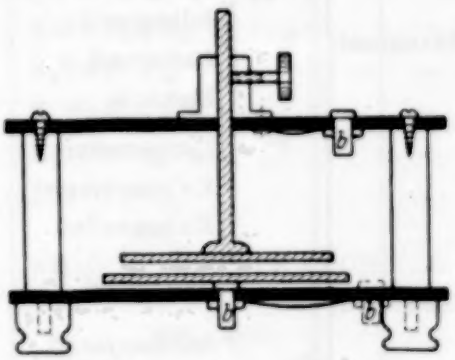


Fig. 1b.
Versuchskondensator zum Einbringen der Substanz. *b* = Buchsen.

Man erkennt vorhandene Leitfähigkeit sofort am Aussetzen der Schwingungen beim Auflegen der oberen Platte des Versuchskondensators auf die Substanz; das sonst im Telephon auftretende Geräusch bei Berühren des Versuchskondensators mit dem Finger ist dann verschwunden.

Der vorhandene (sehr schwache), nicht zu erwartende Effekt bei Bleiacetat ist vielleicht auf dessen Verwitterungsprodukte zurückzuführen.

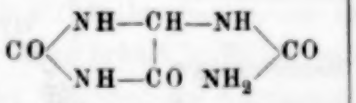
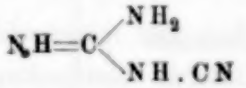
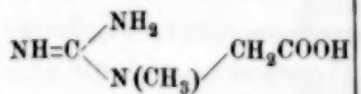
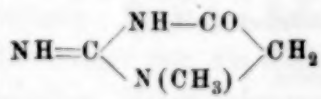
Tabelle 1.

Versuchsergebnisse mit dem Giebe-Scheibeschen Verfahren.

System	Klasse	Substanz	Formel	Befund
Kubisch	O_h	Hexamethylentetramin ×	$(CH_2)_6N_4$	+
		Kaliumbromid *	KBr	—
		Salmiak *	NH_4Cl	—
	T_d	Zinkblende ×	ZnS	+
		Kupferchlorür	$CuCl$	+
	T	Natriumbromat ×	$NaBrO_3$	+
	T_h	Alaun	$KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$	—
	unbestimmt	Neurinplatinchlorid	$[CH_2{=}CHN(CH_3)_3]_2PtCl_6$	—
Trigonal	D_{3h}	Benitoit ×	$BaTiSi_3O_9$	—
	C_{3v}	Kaliumbromat ×	$KBrO_3$	+
Tetragonal	D_{4h}	Tetramethylammoniumjodid	$N(CH_3)_4J$	—
	C_{4h}	Erythrit	$C_4H_6(OH)_4$	—
		Pentaerythrittetraacetat	$C{\equiv}(CH_2OOCCH_3)_4$	—
	C_4	Wulfenit ×	$PbMoO_4$	—
	V_d	Quecksilbercyanid ×	$Hg(CN)_2$	+
		Pentaerythrittetranitrat	$C{\equiv}(CH_2ONO_2)_4$	+
	unbestimmt	Jodcyan	JCN	+
Hexagonal	C_{6v}	Eis	H_2O	—
		Silberjodid	AgJ	—
		Carborund ×	SiC	leitet
		Zinkit ×	ZnO	leitet
Rhombisch	V_h	Zitronensäure	$C_6H_8O_7 . H_2O$	—
		Kaliumchromat	K_2CrO_4	—
		Kaliumsulfat	K_2SO_4	—
		Succinimid	$\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ \vert \\ CH_2{-}CO \end{matrix} > NH$	—
		Sulfoharnstoff	$CS(NH_2)_2$	—
	C_{2v}	Aragonit	β-$CaCO_3$	—
		Kaliumnitrat	KNO_3	—
	V	Benzophenon **	$CO(C_6H_5)_2$	—

* Diese beiden Stoffe wurden, da sie wie Kaliumchlorid als scheinhemiedrisch betrachtet werden müssen, in die Klasse O_h eingerechnet und nicht in die Klasse O, wie bisher aus morphologischen Gründen geschah. Siehe A. Hettich, ZS. f. Krist. **64**, 265, 1926.

** Im Gegensatz zu Elings und Terpstra (vgl. Fußnote **, S. 250) wurde hier kein Effekt gefunden.

System	Klasse	Substanz	Formel	Befund
Rhombisch		Fructose	$C_6H_{12}O_6$	+
		Hippursäure ×	$C_6H_5CO.NHCOOH$	+
		Natriumcitrat	$C_6H_5O_7Na_3.5H_2O$	—
		Salicin	$C_{13}H_{18}O_7$	+
		Silbernitrat	$AgNO_3$	—
		Strychnin ×	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	+
	unbestimmt	Oxamidsäureäthylester	$NH_2.CO.COOC_2H_5$	—
Monoklin	C_{2h}	Allantoin		—
		Bernsteinsäure	$(CH_2COOH)_2$	—
		Bleiacetat	$Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$	+
		Cholinplatinchlorid	$[HO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3]_2$ $PtCl_6$	—
		Crotonsäure	$CH_3.CH=CH.COOH$	—
		Dicyandiamid		—
		Glykokoll	CH_2NH_2COOH	+
		Kaliumäthylsulfat	$KOSO_3C_2H_5$	—
		Kaliummethylsulfat	$KOSO_3CH_3$	—
		Kaliumferrocyanid	$K_4Fe(CN)_6$	—
		Kaliumferricyanid	$K_3Fe(CN)_6$	—
		Kaliumoxalat	$K_2(COO)_2.H_2O$	—
		Kaliumdioxalat (Kleesalz)	$KH(COO)_2$	—
		Kreatin		—
		Kreatinin		—
		Oxalsäuredimethylester	$(COOCH_3)_2$	—
		Strontiumacetat	$Sr(CH_3COO)_2.4H_2O$	—
		Sulfonal	$(CH_3)_2=C=(SO_2C_2H_5)_2$	—
		Taurin	$NH_2.(CH_2)_2.SO_3H$	—
Triklin	C_1	Kaliumbichromat ×	$K_2Cr_2O_7$	—
	Z	Traubensäure	$(CHOHCOOH)_2$ $d+l$	—

Noch nicht klassifiziert.

Substanz	Formel	Befund
Biuret	$NH_2CONHCONH_2$	+
Cyanursäureäthylester	$(CNOC_2H_5)_3$	+
Diäthylharnstoff	$CO\begin{matrix}NH\,C_2H_5\\NH\,C_2H_5\end{matrix}$	—
Harnstoffoxalat	$CO\begin{matrix}NH_3.OOC\\NH_3.OOC\end{matrix}$	—
Lithiumcitrat	$Li_3C_6H_5O_7$, Hydratwassergehalt unbekannt	—
Mesoweinsäure	$(CHOHCOOH)_2$, inaktiv	—
Pinakon	$[-C\equiv(OH)(CH_3)_2]_2$	—
Quecksilbercyanat	$Hg(CNO)_2$	+
Succinamid	$\begin{matrix}CH_2—CONH_2\\CH_2—CONH_2\end{matrix}$	—
Tricarballylsäure	$\begin{matrix}CH_2COOH\\CH—COOH\\CH_2—COOH\end{matrix}$	—

Bei den übrigen nicht mit der bisherigen Klassifizierung übereinstimmenden Befunden möchten wir eine Revision der Kristallklasse ins Auge fassen, nämlich:

Zugunsten höherer Symmetrie:

Aragonit und KNO_3	$C_{2v} \rightarrow V_h$*
$AgNO_3$	$V \rightarrow V_h$**
$Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$	$T \rightarrow T_h$**
Benitoit	$D_{3h} \rightarrow$?
Benzophenon	$V \rightarrow V_h$**
Eis	$C_{6v} \rightarrow D_{6h}$***
$K_2Cr_2O_7$	$C_1 \rightarrow Z$****
Natriumcitrat ($5H_2O$)	$V \rightarrow V_h$**
α-Schwefel	$V \rightarrow V_h$**
Silberjodid	$C_{6v} \rightarrow D_{3d}$?
Wulfenit ($PbMoO_4$)	$C_4 \rightarrow C_{4h}$**

* Vgl. die schwankende Klassifizierung in der kristallographischen Literatur; das von Bragg aufgestellte Gitter des Aragonits besitzt die Symmetrie V_h.

** Vgl. A. Hettich, ZS. f. Krist. **64**, 265, 1926 und K. F. Herzfeld und A. Hettich, ZS. f. Phys. **40**, 327, 1926.

*** Über das Lauephotogramm des Eises s. R. Gross, Centralbl. f. Min. **1919**, 201.

**** Die höchstwahrscheinlich unzutreffende Einreihung von Kaliumbichromat in die pediale Klasse (C_1) ist erfolgt auf Grund eines mit der Methode von Kundt erhaltenen Effekts (Nachweis von Pyroelektrizität).

Zugunsten niedrigerer Symmetrie:

Glykokoll	$C_{2h} \rightarrow C_2$ oder C_s
Hexamethylentetramin	$O_h \rightarrow Td$

Die starke piezoelektrische Erregbarkeit von Hexamethylentetramin scheint uns besonders interessant wegen der Bestätigung des von Gonell und Mark* aufgestellten, niedriger symmetrischen Gitters, und weil man hier deutlich sieht, daß auch in Fällen, in denen die Struktur-Unsymmetrie morphologisch noch kaum merkbar ist, bereits sehr starke piezoelektrische Effekte auftreten können.

Es ist zuletzt zu erwähnen, daß die Giebe-Scheibesche Methode nicht ohne weiteres gestattet, an einzelnen Kristallen bestimmte kristallographische Richtungen zu untersuchen. Man erhält z. B. bei prismenförmig ausgebildeten Quarzkristallen starke Effekte, bei Natriumchlorat-Würfelplatten immer noch deutliche Effekte. Die Normalrichtungen zu den betreffenden Flächen sind kristallographisch nicht polar.

2. Das statische Röhrenelektrometerverfahren von Meissner.

Meissner hat zuerst das Röhrenelektrometer zur statischen Untersuchung von Piezoelektrizität nach bestimmten kristallographischen Richtungen verwendet**. Die Aufladungen werden in geeigneter Weise dem Gitter einer Elektronenröhre mitgeteilt, wodurch der Anodenstrom verändert, und zwar bei positiven Ladungen vergrößert, bei negativen herabgedrückt wird.

Für das Gelingen dieser Absicht war wesentlich die Wahl einer geeigneten Elektronenröhre. Es ist nämlich erforderlich, daß die äußere und innere*** Isolation des Gitters so weit ausreicht, daß die zur Verfügung stehenden Ladungsmengen nicht sofort verzehrt werden. Meissner wählte als geeignetste Röhre die Siemenssche Röntgendosimeter-Doppelgitterröhre mit bernsteinisolierter Gitterableitung. Nach den Erfahrungen der Verfasser eignet sich ferner, wenn auch weniger gut, die billigere und leichter erhältliche Telefunken-Doppelgitterröhre RE 072 d, wenn man davon den Sockel abnimmt.

---

* H. W. Gonell und H. Mark, ZS. f. phys. Chem. **107**, 181, 1923. Siehe auch P. Duden und M. Scharff, Ann. d. Chem. **288**, 218, 231 ff., 1895.

** A. Meissner, Phys. ZS. **28**, 621, 1927.

*** Es ist auch daran zu denken, daß selbst bei negativer Aufladung des Gitters eine Entladung derart stattfinden kann, daß durch anlaufende Elektronen Sekundärelektronen in größerer Zahl ausgelöst werden.

Die Meissnersche Methode erlaubt die piezoelektrische Erregbarkeit eines Kristalls nach bestimmten kristallographischen Richtungen zu untersuchen. Dieselbe war bisher zwar nur an Quarz in Form geschliffener

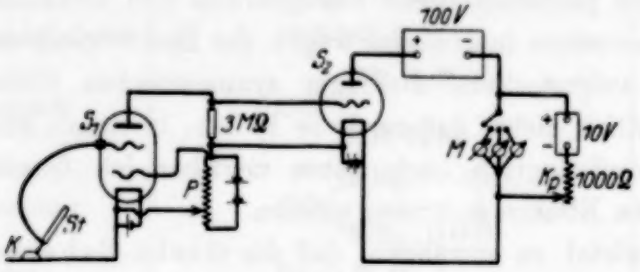


Fig. 2a.

K Kristall. *St* Druckstift. S_1 Doppelgitterröhre mit Bernsteinisolation. *P* Potentiometer 1000 Ω. S_2 Telefunkenröhre RE 134. *M* Milliampèremeter steigender Empfindlichkeit; letzte Stufe 10^{-6} Amp. K_p Regulierwiderstand zur Kompensation des Ruhestroms von S_2.

Platten erprobt worden; es war jedoch zu erwarten, daß sie sich allgemein und auch auf gewöhnliche, gewachsene Kristalle anwenden ließe. Da die Methode qualitativen Charakter trägt, wurde auf eine Bemesssung der Druckstärke gänzlich verzichtet zugunsten einer möglichst freien Handhabung. Die Ausübung geschah mittels eines Metallstiftes, der an einem leichten isolierenden Handgriff befestigt war (Fig. 2b). Es erwies sich als vorteilhaft, die Empfindlichkeit durch Hinzufügung einer Widerstandsverstärkung zu erhöhen. Die gesamte Schaltung ist aus Fig. 2a zu entnehmen.

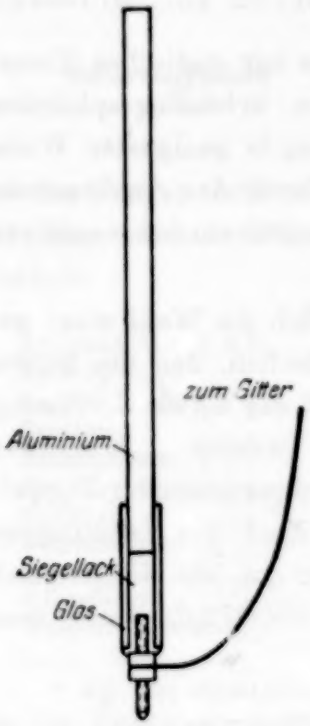


Fig. 2b.
Druckstift mit isolierendem Handgriff.
1/2 natürl. Größe.

Für die zu erwartenden piezoelektrischen Richtungseigenschaften der einzelnen 32 Kristallklassen erhält man eine in den wesentlichen Zügen vollständige Auskunft durch Zurückgehen auf die geometrische Symmetrie. Es handelt sich hierbei darum, jeweils festzustellen, welche Richtungen als geometrisch (strukturell) polar bzw. unpolar anzusehen sind. Diese Aufgabe ist naturgemäß in der Kristallographie längst gelöst*, jedoch fehlt es bis heute an einem zweckmäßigen Überblick über das Resultat.

* Siehe z. B. W. Voigt, Abh. d. Ges. d. Wiss. Göttingen **36**, 1890.

Die unten folgende Tabelle 2 bringt in der letzten Spalte der Figuren eine Darstellung der Verteilung polarer und unpolarer Richtungen bei jeder der 32 Klassen. Dabei ist folgende Projektionsart* benutzt: Räumliche Gebilde von der gestaltlichen Art der Elementarkörper des jeweilig zugehörigen Kristallsystems liefern in Form ihrer ebenen Begrenzungsflächen die Projektionsflächen; Projektionspunkte sind die Durchstoßpunkte der vom Raumzentrum aus gezogen Richtungen. Die geometrischen Örter der Projektionspunkte nichtpolarer Richtungsgeraden sind als starke schwarze Punkte oder Linien kenntlich; in den Fällen, wo die gesamten Projektionsflächen nichtpolaren Richtungen entsprechen, ist die Aufschrift „unpolar" in die Figur eingesetzt.

Zu den aus der ersten Spalte der Figuren ersichtlichen Symmetrieelementen besteht folgende Beziehung: 1. Die 11 Klassen mit Symmetriezentrum (vgl. die Zusammenstellung auf S. 250) sind gänzlich unpolar; 2. jeder geradzähligen (2-, 4-, 6-zähligen) Symmetrieachse entspricht eine dazu normale Ebene, innerhalb derer alle Richtungen unpolar sind; in den Figuren schwarze Linien**; 3. jeder Symmetrieebene entspricht eine dazu normale unpolare Richtung: in den Figuren zwei von der Normalen erzeugte Projektionspunkte***; 4. Tetragonale Drehspiegelachsen sind begleitet von einer Normalebene und einer Geraden als Ort unpolarer Richtungen, in der Projektion finden sich daher die unter 2 und 3 genannten Merkmale zugleich****.

Alle sonst noch freibleibenden Bezirke der Projektionsflächen müssen geometrisch polaren Richtungen entsprechen.

Daß selbst in der verhältnismäßig hochsymmetrischen Klasse O (pentagonikositetraedrische Klasse) strukturell-polare Richtungen vorkommen, nämlich diejenigen allgemeinster Lage, veranschaulicht Fig. 3; die spezieller orientierten Richtungen liegen bei dieser Klasse alle in Ebenen normal zu geradzähligen Symmetrieachsen, sind daher unpolar.

Über die Verteilung des positiven bzw. negativen Vorzeichens des der strukturellen Polarität entspringenden piezoelektrischen Effektes, kann

---

* Diese Projektionsart schließt sich an eine von Schleede und Schneider benutzte Symmetriedarstellung an, die in der ersten Spalte der Figuren der Tab. 2 wiedergegeben ist. A. Schleede und E. Schneider, „Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse", Berlin 1928 (erscheint in Kürze).

** Man erkennt dies besonders deutlich bei den Figuren zu den Klassen C_2, C_4, und C_6, ferner D_4, D_6 und O.

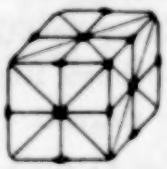
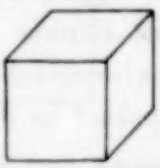
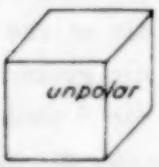
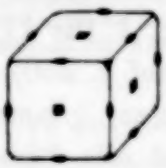
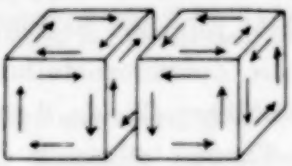
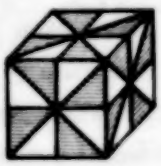
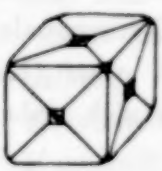
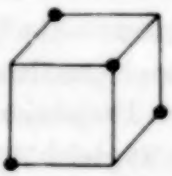
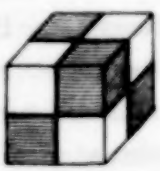
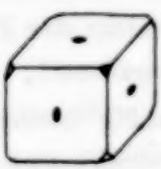
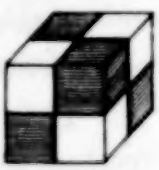
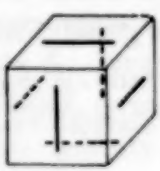
*** Vgl. z. B. die Figuren zu C_s.

**** Vgl. die Figuren zu S_4.

Tabelle 2.

Übersicht über die Polaritätseigenschaften der 32 Kristallklassen

Kubisches System.

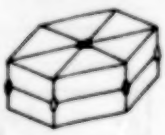
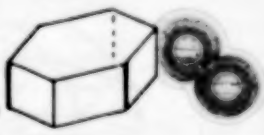
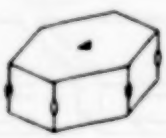
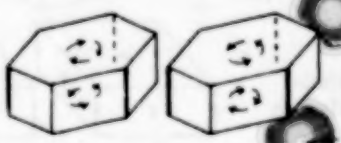
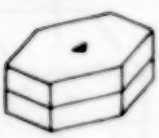
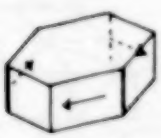
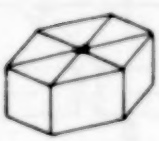
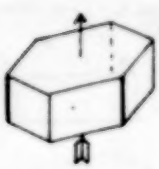
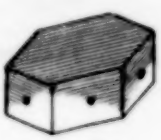
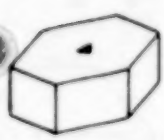
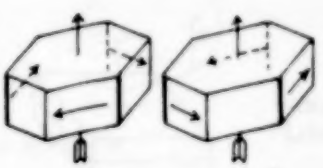
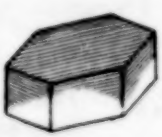
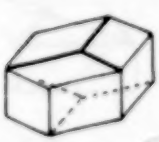
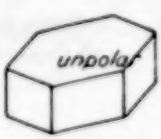
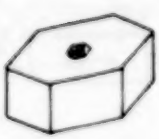
Klassenbezeichnung Niggli	Klassenbezeichnung Groth	Symmetrieelemente*	Beispiele	Polaritätscharakter
O_h	Hexakisoktaedrisch**			
O	Pentagonikositetraedrisch		 d l	
T_d	Hexakistetraedrisch			
T	Tetraedrisch-pentagondodekaedrisch ***		d l	
T_h	Dyakisdodekaedrisch**			

* Die Spuren der Symmetrieebenen sind als Linien gezeichnet.

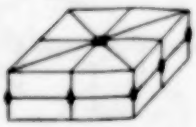
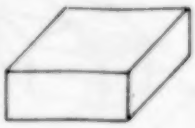
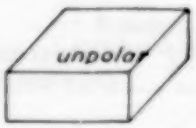
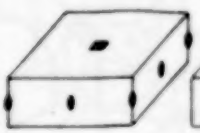
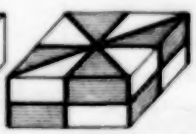
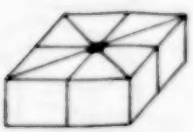
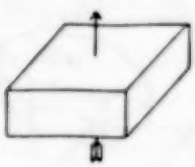
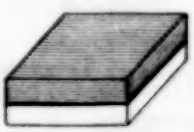
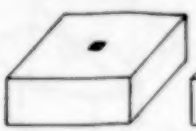
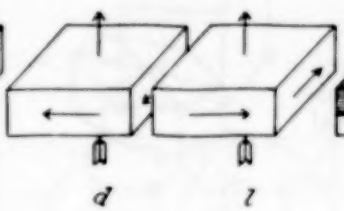
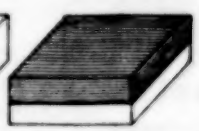
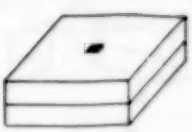
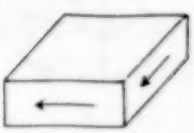
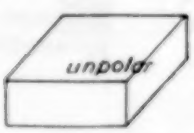
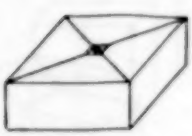
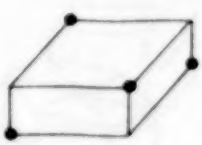
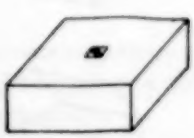
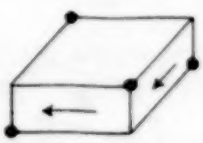
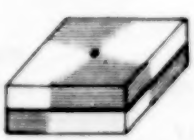
** Die hexagonalen Drehspiegelachsen sind aus zeichnerischen Gründen nur als dreizählige Achsen dargestellt.

*** Die Verteilung von Plus und Minus kann hier, wie in vielen anderen Fällen, in Wirklichkeit komplizierter, z. B. etwa an diejenige der Klasse O angenähert sein.

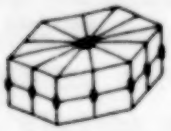
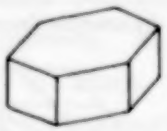
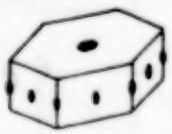
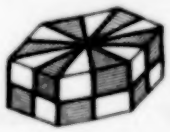
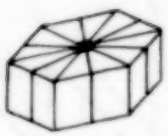
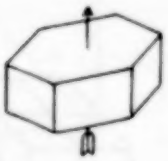
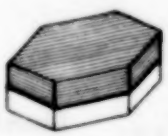
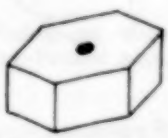
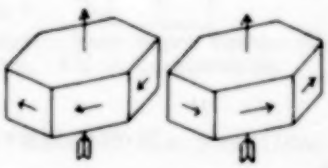
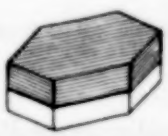
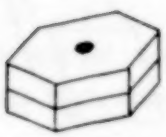
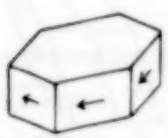
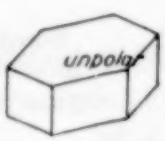
Trigonales System.

Klassenbezeichnung Niggli	Klassenbezeichnung Groth	Symmetrieelemente	Beispiele	Polarisationscharakter
D_{3h}	Ditrigonal-dipyramidal			
D_3	Trigonal-trapezoedrisch		 d l	
D_{3h}	Trigonal-dipyramidal			
C_{3v}	Ditrigonal-pyramidal			
C_3	Trigonal-pyramidal		 d l	
D_{3d}	Ditrigonal-skalenoedrisch			
C_{3i}	Rhomboedrisch			

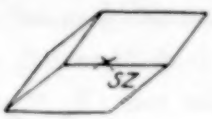
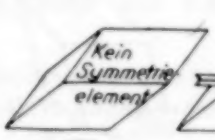
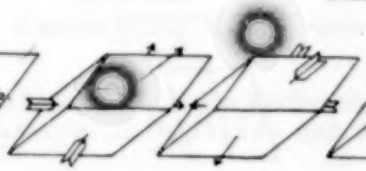
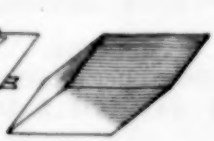
Tetragonales System.

Klassenbezeichnung Niggli	Klassenbezeichnung Groth	Symmetrieelemente	Beispiele	Polaritätscharakter
D_{4h}	Ditetragonal-dipyramidal			
D_4	Tetragonal-trapezoedrisch			
C_{4V}	Ditetragonal-pyramidal			
C_4	Tetragonal-pyramidal			
C_{4h}	Tetragonal-dipyramidal			
V_d	Tetragonal-skalenoedrisch			
S_4	Tetragonal-disphenoidisch			

Hexagonales System.

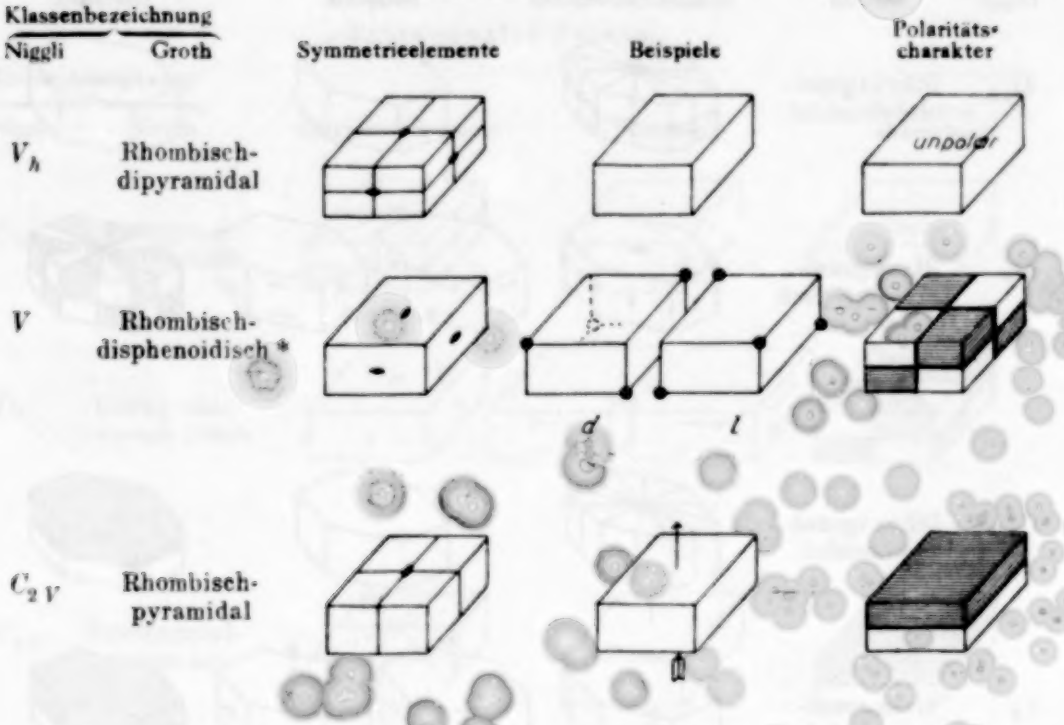
Klassenbezeichnung Niggli	Klassenbezeichnung Groth	Symmetrieelemente	Beispiele	Polaritätscharakter
D_{6h}	Dihexagonal-dipyramidal			
D_6	Hexagonal-trapezoedrisch			
C_{6v}	Dihexagonal-pyramidal			
C_6	Hexagonal-pyramidal			
C_{6h}	Hexagonal-dipyramidal			

Triklines System.

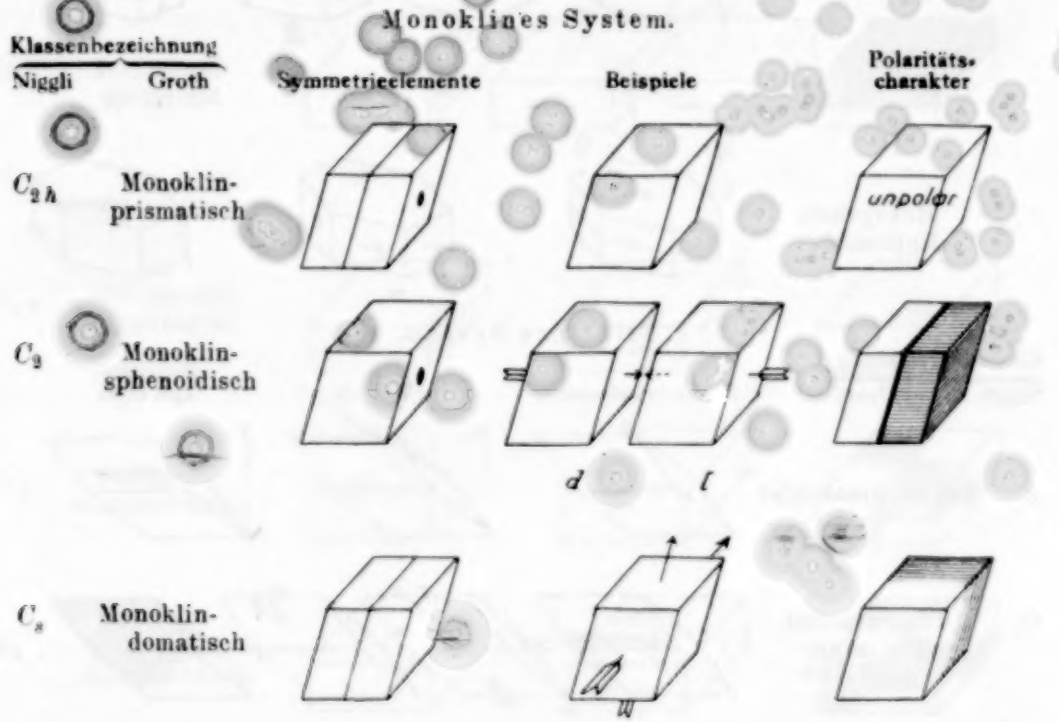
Klassenbezeichnung Niggli	Klassenbezeichnung Groth	Symmetrieelemente	Beispiele	Polaritätscharakter
Z	Triklin-pinakoidal			
C_1	Triklin-pedial oder -asymmetrisch*			

* Die wirkliche Verteilung von Plus und Minus wird hier häufig komplizierter sein als die gezeichnete.

Rhombisches System.



Monoklines System.



* Die wirkliche Verteilung von Plus und Minus wird hier häufig komplizierter sein als die gezeichnete.

die rein geometrische Überlegung freilich nicht vollständig entscheiden. Es läßt sich nur sagen, daß sich die Bezirke gleichen Vorzeichens gemäß den Symmetrieelementen wiederholen müssen und außerdem positive und negative Örter zueinander invers liegen müssen. Eine teilweise darüber hinausgehende, willkürliche Aufteilung in Plus- und Minus-Gebiete (schraffierte und weiße Flächen), ist der Unmittelbarkeit der Darstellung zuliebe durchgeführt worden.

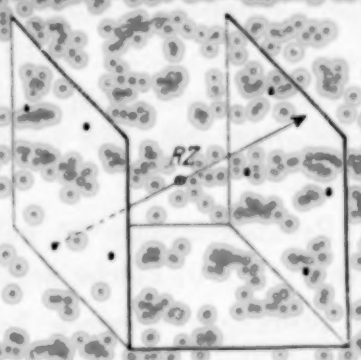


Fig. 3.

Den Projektionspunkten für Richtungen allgemeinster Lage liegen bei der Klasse C_1 keine gleichwertigen Punkte gegenüber. RZ = Raumzentrum.

Unter Voraussetzung des in Tab. 2 dargestellten theoretischen Symmetriecharakters der Piezoelektrizität wurde eine Erprobung der Meissnerschen Methode durchgeführt, und zwar wurde als Versuchsmaterial* gewählt:

a) Zwei Substanzen mit tetraedrisch verkreuzter Anordnung der piezoelektrischen Richtungen: Natriumchlorat (Klasse T) und Asparagin (V),

b) zwei Substanzen mit einseitiger Polarität: Rohrzucker und Weinsäure (Klasse C_2).

Die erhaltenen Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, daß es mit Hilfe des Druckstiftes möglich ist, an ein und demselben Aufsetzpunkt am Kristall jeweils ein ganzes Bündel von Richtungen auf piezoelektrisches Verhalten hin zu prüfen**. Ferner zeigte es sich, daß man, ohne Störungen befürchten zu müssen, auch auf Kanten und Ecken drücken kann***.

---

* Die Meissnersche Methode wurde ferner von den Verfassern zur Symmetriebestimmung bei Pentaerythrit angewendet; s. A. Schleede und A. Hettich, ZS. f. anorg. Chem. **172**, 121, 1928.

** Am schlechtesten gelang dies an dem etwas glatten Natriumchlorat.

*** Dagegen scheint es sich nicht zu empfehlen, in unmittelbarster Nähe einer Kante auf eine Fläche zu drücken.

Bei jeder der untersuchten Substanzen stimmten die Beobachtungen an den verschiedenen Aufsetzpunkten untereinander und mit dem theoretisch erwarteten Bilde überein. Wachstumsverzerrungen sind ohne Einfluß. Im einzelnen ist folgendes zu bemerken:

An Natriumchlorat, das in Form tafelförmig ausgebildeter Würfel vorlag, ließ sich durch Drücken auf die Ecken sehr deutlich eine abwechselnd positive und negative Aufladung entsprechend der Symmetrie T nachweisen, während Druck senkrecht zu den Würfelflächen und Kanten keine Effekte gab.

Bei natürlichem, linksdrehendem Asparagin wurde ein analoges, tetraederartiges Schema erhalten, und zwar ist das Vorzeichen bei Druck auf die Fläche (111)* negativ.

Rohrzucker** und Rechtsweinsäure*** gaben bei allen geprüften Druckrichtungen entgegen der (010)-Fläche negative Aufladung.

Als hauptsächliche Störungen kommen bei dem Meissnerschen Verfahren Leitfähigkeit und Reibungselektrizität**** des Materials in Betracht. Eine Verwechslung mit Piezoelektrizität ist wohl kaum möglich, wenn man darauf achtet, daß das elektrische Vorzeichen in der umgekehrten Richtung das entgegengesetzte sein muß und, daß die Änderung des Anodenstromes in einigen Sekunden abklingt und bei Druckentlastung sodann der gegenteilige Ausschlag des Milliampèremeters erfolgt.

Wie eingangs erwähnt, ermöglicht die Feststellung des Polaritätscharakters zusammen mit dem Lauephotogramm die vollständige Unterscheidung aller 32 Kristallklassen. Die Anwendung des Lauephotogramms dient dabei zur Ermittlung von Umlaufsinn um irgendwelche Richtungen†. Einen raschen Überblick über die diesbezüglichen Verhältnisse bei den 32 Kristallklassen verschafft man sich ebenfalls durch Betrachtung der Tabelle 2. Die mittlere Spalte der Figuren läßt Polarität, Schrauben-

---

* Siehe die Figuren in Groth, Elemente der phys. Kristallographie, München und Berlin 1921, S. 158.

** Siehe Groth, l. c. S. 121.

*** Ebenda S. 120.

**** Starke reibungselektrische Eigenschaften waren der Grund, weshalb eine Symmetriebestimmung von Glykokoll (vgl. S. 255) mit der Meissnerschen Methode bisher nicht gelang.

† Außerdem kann in manchen Fällen, z. B. zur Unterscheidung zwischen O_h und T_h, die ebenfalls im Lauebild erkennbare Zähligkeit von Symmetrieachsen herangezogen werden.

sinn und Umlaufsinn nach den verschiedenen Richtungen erkennen. Man sieht ohne weiteres den Umlaufsinn bei T_h, C_{3h}, C_3, C_4, C_{4h}, S_4, C_6, C_{6h}. Der Überblick wird vollständig, wenn man berücksichtigt, daß allen drei monoklinen und den beiden triklinen Klassen der Umlaufsinn eines Parallelogrammes eigen sein muß, und daß ferner bei enantiomorphen Klassen, wie T oder D_3, jede polare Richtung auch zugleich Umlaufsinn besitzen muß*.

Herrn Prof. Gross danken wir für die Durchsicht der Korrektur, Herrn Dr. E. Mauz für Hilfe in apparativer Hinsicht.

* Vgl. M. v. Laue, Ann. d. Phys. **50**, 445 ff., 1916.

Energieübertragung durch kompressible Flüssigkeiten*.

Von **A. Kneschke** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1928.)

Von den Grundgleichungen, die L. Alliévi für die Schwingungsvorgänge in Flüssigkeitssäulen angegeben hat, ausgehend, werden Randwertaufgaben gedämpfter Schwingungssysteme, die für die Praxis von Wichtigkeit sind, behandelt und die Energieübertragung des sendenden Systems mittels einer kompressiblen Flüssigkeitssäule auf einen gedämpften Empfänger rechnerisch und graphisch verfolgt.

Das Problem, das die mathematische Behandlung von Schwingungserscheinungen, wie sie in Flüssigkeitssäulen auftreten, betrifft, ist bedingt durch die umfangreiche Verwendung hydraulischer Hochdruckkraftanlagen, durch die das Betriebswasser mit verhältnismäßig hoher Geschwindigkeit in langen, dünnwandigen Rohrleitungen den Kraftmaschinen zugeführt wird. L. Alliévi hat in einer umfassenden Arbeit** „Teoria generale del moto perturbato dell' acqua nei tubi in pressione" diese Schwingungsvorgänge im großen ganzen geschildert und die Differentialgleichungen aufgestellt. In neuerer Zeit sind diese elastischen Schwingungen für hydromotorische Zwecke verwendet worden, z. B. bei den hydraulischen Niethämmern der Firma Dormann & Co. Herr v. Vágô hat in einer Arbeit*** „Energieübertragung durch schwingende Flüssigkeitssäulen" die hydrodynamischen Vorgänge, die in diesen Werkzeugen auftreten, physikalisch plausibel gemacht und elektrodynamisch gedeutet. Ferner haben E. Waetzmann und K. Schuster**** experimentell und theoretisch Koppelschwingungen kontinuierlicher Teilsysteme untersucht, die für akustische Fragen besonders wertvoll sind. In dieser Arbeit sollen Koppelschwingungen eines Systems behandelt werden, das einerseits durch die technische Praxis nahegelegt wird und zum andern auch einer akustischen Deutung fähig ist.

---

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 3. Juni 1928 in Dresden.

** Annali della Società degli Ingeneri ed architetti 1903. Man vergleiche ferner die deutsche Übersetzung und Erweiterung dieser Abhandlung von R. Dubs und V. Battaillard, Allgemeine Theorie über die veränderliche Bewegung des Wassers in Leitungen. Berlin, J. Springer, 1909.

*** ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 113, 1924.

**** E. Waetzmann und K. Schuster, Ann. d. Phys. **84**, 507, 525, 1927

Allen Betrachtungen legen wir ein horizontal liegendes zylindrisches, dünnwandiges Rohr mit konstantem Querschnitt $F = \frac{\pi D^2}{4}$ und der Länge l zugrunde (Fig. 1).

Die x-Achse verlaufe in Richtung der Symmetrieachse. An der Stelle 0 sei ein periodisch beweglicher Kolben S_1 angenommen, an dessen Wand der Flüssigkeitsdruck $\bar{p}$ und die Strömungsgeschwindigkeit $\bar{c}$ herrschen. Ferner sei das Rohr an der Stelle l durch einen elastisch gelagerten (k) Kolben S_2 abgeschlossen; Druck und Strömungsgeschwindigkeit an dieser Kolbenfläche seien $\bar{\bar{p}}$ bzw. $\bar{\bar{c}}$. Der Außendruck sei gleich Null. Die Rohrflüssigkeit der Dichte ϱ sei kompressibel, so daß für die Druckfortpflanzungsgeschwindigkeit a, wenn man von der Elastizität der Rohrwandung absieht, die Relation gilt: $a^2 \varrho = \varepsilon$ (ε Volumenelastizität). Mit E sei der Elastizitätsmodul des Rohrmaterials, mit d die Wandstärke bezeichnet.

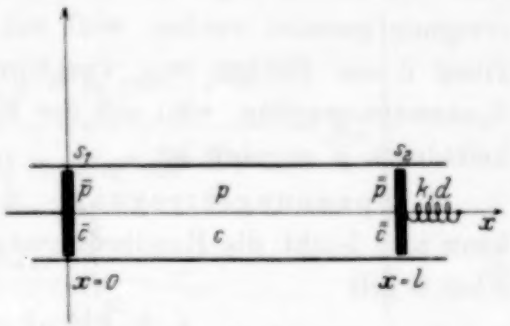


Fig. 1.

Die von Alliévi (l. c.) aufgestellten Differentialgleichungen für $c(x,t)$ und $p(x,t)$ lauten:

$$\left.\begin{aligned} \varrho \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial p}{\partial x} \\ \varrho \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{1}{a^2} \frac{\partial p}{\partial t} \end{aligned}\right\} \quad \frac{1}{a^2} = \varrho \left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{E} \frac{D}{d}\right). \tag{1}$$

Wir erkennen hierin die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 p, c}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 p, c}{\partial x^2}. \tag{1a}$$

Für die exakte Gültigkeit dieser Gleichung aber müssen folgende Beschränkungen gelten: Der durch die Flüssigkeitsreibung an der Wand entstehende Druckverlust ist vernachlässigt; die Wandstärke d des Rohres ist klein im Verhältnis zum Durchmesser, und schließlich ist die Strömungsgeschwindigkeit klein gegenüber a. Es sei noch bemerkt, daß für völlig unelastische Rohrwandungen ($E = \infty$) der allgemeine Ausdruck für die Geschwindigkeit a die Relation $a^2 \varrho = \varepsilon$ ergibt.

Durch die Bewegung des Kolbens S_1 werden zwei Wellen erzeugt: die Druckwelle p und die Strömungswelle c. Beide werden am Gegen-

kolben reflektiert. Die Aufgabe besteht nun darin, den stationären Schwingungszustand im Druckrohr zu untersuchen. Wir erkennen aber, daß die Erregung des Schwingungszustandes eine zweifache sein kann: einmal kann die Kolbenbewegung $\xi_1 = \xi_0 \cos \omega t$ vorgegeben sein und der Druck $\overline{p}$ ist zu berechnen, oder aber die Druckkraft des Kolbens $K = K_0 \cos \omega t$ ist gegeben und die Kolbenbewegung ξ_1 ist gesucht. Beide Problemstellungen sind wesensverschieden, jedoch werden sich gewisse Zusammenhänge erkennen lassen. Der erste Fall soll Strömungserregung genannt werden, weil mit der Kolbenbewegung auch die Strömung $\bar{c}$ am Kolben von vornherein festgelegt ist; der zweite Fall Spannungserregung, weil mit der Kolbendruckkraft K auch der Flüssigkeitsdruck $\overline{p}$ gegeben ist.

1. Spannungserregung. Aus den eben dargelegten Beziehungen kann man leicht die Randbedingungen zu (1a) finden. Für die Stelle $x = 0$ gilt

$$\overline{p} = p|_{x=0} = -K_0 \cos \omega t. \tag{2}$$

Nehmen wir am Gegenkolben S_2 eine Dämpfung d an, so lautet die Differentialgleichung für die durch die Druckwelle erzwungene elastische Schwingung des Kolbens S_2:

$$m \ddot{\xi}_2 + d \dot{\xi}_2 + k \xi_2 = \overline{\overline{p}}, \tag{3}$$

woraus durch Differentiation unter Berücksichtigung von (1) folgt:

$$m \frac{\partial^3 p}{\partial x \, \partial t^2}\bigg|_{x=l} + d \frac{\partial^2 p}{\partial x \, \partial t}\bigg|_{x=l} + k \frac{\partial p}{\partial x}\bigg|_{x=l} = a^2 \varrho \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\bigg|_{x=l}. \tag{4}$$

Durch (1a), (2), (4) ist die Randwertaufgabe völlig bestimmt. Setzt man für $p(x, t)$ an

$$p(x, t) = \psi(x) \cos \omega t + \varphi(x) \sin \omega t, \tag{5}$$

so genügen ψ und φ der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \psi, \varphi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{a^2} \psi, \varphi = 0$$

und die entsprechenden Grenzbedingungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} &\psi|_{x=0} = -K_0; \quad \varphi|_{x=0} = 0, \\ &(m\omega^2 - k) \frac{d\psi}{dx}\bigg|_{x=l} - \varrho \omega^2 \psi\bigg|_{x=l} - d\omega \frac{d\varphi}{dx}\bigg|_{x=l} = 0 \\ &(m\omega^2 - k) \frac{d\varphi}{dx}\bigg|_{x=l} - \varrho \omega^2 \varphi\bigg|_{x=l} + d\omega \frac{d\psi}{dx}\bigg|_{x=l} = 0 \end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

ψ und φ werden also die Form haben

$$\left.\begin{aligned}\psi(x) &= A\cos\frac{\omega}{a}x + B\sin\frac{\omega}{a}x,\\ \varphi(x) &= C\cos\frac{\omega}{a}x + D\sin\frac{\omega}{a}x.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Durch Einsetzen in die Randbedingungen erhält man für diese vier Konstanten die Werte

$$\left.\begin{aligned}A &= -K_0\\ B &= \beta(\omega)K_0 = -\frac{\Delta_1\Delta_2 + d^2\omega^2\cos\frac{\omega}{a}l\sin\frac{\omega}{a}l}{\Delta_1^2 + d^2\omega^2\cos^2\frac{\omega}{a}l}K_0,\\ C &= 0,\\ D &= \tau(\omega)K_0 = \frac{a\varrho d\omega^2}{\Delta_1^2 + d^2\omega^2\cos^2\frac{\omega}{a}l}K_0,\\ \Delta_1 &= (m\omega^2 - k)\cos\frac{\omega}{a}l - a\varrho\omega\sin\frac{\omega}{a}l,\\ \Delta_2 &= (m\omega^2 - k)\sin\frac{\omega}{a}l + a\varrho\omega\cos\frac{\omega}{a}l,\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

so daß wir für die Kolbenverschiebung $\xi_1(t)$ finden:

$$\xi_1(t) = -\frac{K_0}{a\varrho\omega}\sqrt{\beta^2+\tau^2}\cos(\omega t + \delta);\ \operatorname{tg}\delta = -\frac{\tau}{\beta}. \tag{9}$$

Wir können hier einige interessante Spezialisierungen vornehmen; für $d = 0$ findet man aus (9):

$$\underset{d=0}{\xi_1(t)} = \frac{K_0}{a\varrho\omega}\frac{\Delta_2}{\Delta_1}\cos\omega t, \tag{9a}$$

ferner für $d = 0$ und $k = \infty$; d. h. für feste Gegenwand

$$\underset{\substack{k=\infty\\ d=0}}{\xi_1(t)} = \frac{K_0}{a\varrho\omega}\operatorname{tg}\frac{\omega}{a}l\cos\omega t. \tag{9b}$$

In dem ungedämpften Falle (9a) tritt demnach Resonanz ein für Kreisfrequenzen, welche der Gleichung $\Delta_1 = 0$ genügen.

Für den Fall fester Gegenwand aber lautet die Resonanzbedingung $\cos\frac{\omega}{a}l = 0$ oder $\omega_r = (2n+1)\frac{\pi a}{2l}$. Setzt man ferner in (9a) $\omega = 0$,

so erhält man die dem statischen Flüssigkeitsdruck $-K_0$ entsprechende Kompression $\xi_1 = \frac{a^2\varrho + kl}{a^2\varrho k} K_0$.

Um energetische Betrachtungen anzuschließen, ist es notwendig, auf die Formel (9) zurückzugreifen. Wir berechnen die indizierte Kolbenleistung nach der Vorschrift $N = \frac{1}{T}\int_0^T K\,d\xi$ und erhalten

$$N = -\frac{\tau K_0^2}{2a\varrho} = \frac{1}{2}\frac{d\omega^2}{\Delta_1^2 + d^2\omega^2\cos^2\frac{\omega}{a}l} K_0^2. \tag{10}$$

Für $d = 0$ und $d = \infty$ verschwindet N, was physikalisch ohne weiteres plausibel erscheint, da in diesen Fällen die vom Sender abgegebene Energie am Empfänger vollständig reflektiert wird.

Im Anschluß an (9) sind wir in der Lage, die Energieübertragung auf den Empfänger, ferner die aus der Spannungserregung $K = K_0\cos\omega t$ resultierende Kolbenschwankung $\xi_1(t)$ in einfacher Weise zu veranschaulichen, wenn man bemerkt, daß nach Einsetzen von K in (9) folgende Abhängigkeit der Verschiebung ξ_1 von K besteht:

$$(\beta^2 + \tau^2)K^2 + 2a\varrho\omega\beta . K\xi_1 + a^2\varrho^2\omega^2\xi_1^2 - \tau^2 K_0^2 = 0. \tag{11}$$

Dies ist aber die Gleichung einer Ellipse, deren Halbachsen a und b gegeben sind durch

$$a^2, b^2 = \frac{2\tau^2 K_0^2}{\beta^2 + \tau^2 + a^2\varrho^2\omega^2 \pm \sqrt{(\beta^2 + \tau^2 + a^2\varrho^2\omega^2)^2 - 4a^2\varrho^2\omega^2\tau^2}}, \tag{12}$$

so daß ihr Flächeninhalt die einfache Gestalt hat

$$F = \frac{\pi\tau K_0^2}{a\varrho\omega}. \tag{13}$$

Diese Ellipse wird pro Sekunde $\frac{\omega}{2\pi}$ mal durchlaufen; demnach ist die während einer Sekunde durch ξ_1 überstrichene Fläche $F_{sec} = \frac{\tau K_0^2}{2a\varrho}$ gleich der übertragenen Leistung. Der Flächeninhalt der Ellipse, die als „Charakteristik“ unseres Schwingungssystems bezeichnet werden soll, ist also gleich der auf den Empfänger übertragenen Energie.

In Fig. 2 ist die Charakteristik dargestellt; die Lage der beiden Halbachsen ist durch die Richtungskoeffizienten

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2\,a\,\varrho\,\omega\,\beta}\left(\beta^2+\tau^2-a^2\varrho^2\omega^2 \pm \sqrt{(\beta^2+\tau^2+a^2\varrho^2\omega^2)^2-4\,a^2\varrho^2\omega^2\tau^2}\right) \quad (14)$$

bestimmt.

Wir können aber aus dieser Darstellungsweise noch andere wichtige Schlüsse ziehen. Legt man die achsenparallelen Tangenten an die Charakteristik, so findet man als Koordinaten der Berührungspunkte der vertikalen Tangenten $\left(\pm K_0, \pm \frac{\beta}{a\,\varrho\,\omega} K_0\right)$; für die horizontalen Tangenten

$$\left(\pm \frac{\beta K_0}{\sqrt{\beta^2+\tau^2}}, \pm \frac{\sqrt{\beta^2+\tau^2}}{a\,\varrho\,\omega} K_0\right).$$

Ein Vergleich mit (9) aber zeigt, daß der Abstand der letzteren die doppelte Amplitude von ξ_1, der Abstand der ersteren die doppelte Erregungsamplitude K_0 darstellt. Sind also beide Amplituden durch Messung

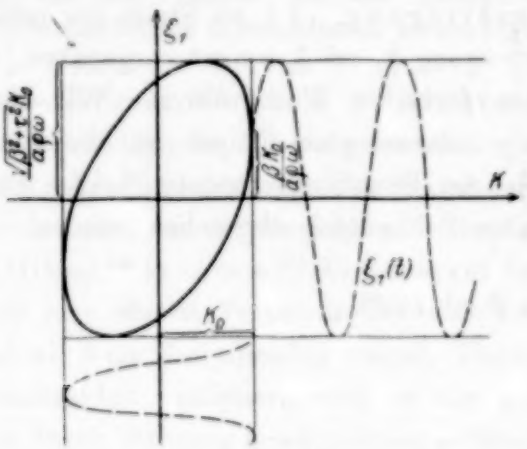


Fig. 2.

bestimmt, ferner die Größe β aus der Frequenz ω und den übrigen physikalischen Konstanten des Schwingungssystems berechnet, so ist man in der Lage, die Ellipse in das Amplitudenrechteck zu zeichnen und aus ihrem Flächeninhalt die übertragene Leistung zu bestimmen.

Betrachtet man d als Veränderliche, so erkennt man, daß für $d = 0$ und $d = \infty$ zwei wichtige Grenzfälle eintreten, die besonders besprochen werden sollen.

$d = 0$: Die Kolbenverschiebung hat die Form

$$\xi_1(t) = \frac{1}{a\,\varrho\,\omega}\,\frac{\Delta_2}{\Delta_1} K;$$

die Charakteristik ist also eine Gerade, die als Grenzfall der elliptischen Kennlinie angesehen werden kann. Man muß also setzen

$$a = 0, \quad b = \frac{K_0}{a\varrho\omega}\sqrt{\left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1}\right)^2 + a^2\varrho^2\omega^2}; \quad \lambda = -\frac{1}{a\varrho\omega}\cdot\frac{\Delta_2}{\Delta_1}, \quad F = 0.$$

Ist der Gegenkolben ungedämpft, so findet also keine Energieübertragung statt: die Ellipse artet in eine Gerade aus.

$d = \infty$: Die Kolbenschwankung hat die Form

$$\xi_1(t) = \frac{1}{a\varrho\omega}\operatorname{tg}\frac{\omega}{a}l\cdot K;$$

die Charakteristik ist wiederum eine Gerade, die als Grenzfall einer Ellipse aufgefaßt werden kann mit

$$a = 0, \quad b = \frac{K_0}{a\varrho\omega}\sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\omega}{a}l + a^2\varrho^2\omega^2}, \quad \lambda = -\frac{1}{a\varrho\omega}\operatorname{tg}\frac{\omega}{a}l, \; F = 0.$$

Wir erkennen ferner, was auch physikalisch leicht verständlich ist, daß dieser Fall völlig dem einer festen Gegenwand entspricht.

2. Strömungserregung. Ist an Stelle der periodischen Kolbenkraft die Kolbenbewegung $\xi_1 = \xi_0\cos\omega t$ vorgegeben, so führt man die Rechnungen in eben derselben Weise durch. Wir bemerken hier nur, daß die Kennlinie wiederum eine Ellipse ist, die dieselben Deutungen zuläßt wie im Falle der Spannungserregung. Aus diesem Grunde soll von einer eingehenden Behandlung abgesehen werden.

Dresden, im Juni 1928.

Absorption in Blei, sekundäre Strahlen und Wellenlänge der Höhenstrahlung.

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juni 1928.)

Es wurde die Absorption der Höhenstrahlung in Blei bei Versuchsbedingungen, die sehr ähnlich denen der Wassermessungen waren, untersucht. Es wurde gefunden, daß die primären kosmischen Strahlen in Blei ebenso wie in Wasser durch Streuung ohne merklichen Photoeffekt absorbiert werden. Der beobachtete Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Blei erwies sich in Übereinstimmung mit dem aus den Wassermessungen berechneten. Zur näheren Untersuchung des oberen Teiles der Absorptionskurve wurden besondere Versuche angestellt, bei denen das Elektroskop in einem Monolith aus Eis stand, die absorbierende Bleischicht aber entweder auf oder im Monolith sich befand. Diese Versuche zeigten, daß der in der Nähe der Grenze von Luft oder Eis beobachtete steile Abfall der Absorptionskurve durch eine von oben kommende, den γ-Strahlen ähnliche Streustrahlung hervorgerufen wird, bei deren Absorption in Blei der Photoeffekt beträchtlich ist. Die erhaltenen Resultate ergeben, daß die Methode der Berechnung der Wellenlänge der Höhenstrahlung aus der Annahme, daß der Absorptionskoeffizient mit dem Streukoeffizient übereinstimmt, berechtigt ist.

Die von verschiedenen Forschern ausgeführten Versuche über Absorption der Höhenstrahlung in Wasser geben fast gleiche Werte für den mittleren Absorptionskoeffizienten. Die Ergebnisse der Bleimessungen aber weichen voneinander ab*, wie es die folgende Übersicht zeigt. Im Jahre 1923 erhielt Millikan** in seinem Elektroskop auf dem Gipfel des 4300 m hohen Pikes Peak eine starke Verminderung des Ionisationsstromes, als er seinen Apparat mit 5 cm Blei allseitig umgab. Daraus schloß Millikan, daß keine Höhenstrahlung existiere, weil er die ganze von ihm beobachtete Ionisation durch Wirkung gewöhnlicher γ-Strahlen erklären konnte. Hoffmann*** benutzte im Jahre 1925 bei seinen Versuchen im Meeresniveau einen Bleimantel, der bis 20 cm stark war. Er kam jedoch zu denselben Folgerungen wie Millikan. Im nächsten Jahre aber gelang es Hoffmann, durch Erhöhung der Meßgenauigkeit eine geringe gleichmäßige Verminderung der Stromstärke bei Änderung der Bleistärke von 12 bis 32 cm zu beobachten****. Er konnte aber nur gewisse Grenzen für den

* Siehe z. B. W. Kolhörster, Phys. ZS. **27**, 555, 1926, welcher auf S. 555 schreibt: „..., daß alle Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben."

** Nature **114** 143, 1924.

*** Phys. ZS. **26**, 669, 1925.

**** Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Absorptionskoeffizienten angeben, weil die Eigenstrahlung seiner Ionisationskammer nicht hinreichend genau bestimmt war. In Luftschiffen, Gletschern und Seen untersuchte im Jahre 1926 Büttner* die Absorption der Höhenstrahlung durch nur bis 5 cm starke Bleipanzer. Er erhielt verschiedene Werte für den Absorptionskoeffizienten, die fast alle größer waren als die, welche nach den Wassermessungen zu erwarten sind. Inzwischen wurden die Versuche von Hoffmann über Absorption der Höhenstrahlung in Blei von Steinke** fortgesetzt, wobei die größte Bleistärke 60 cm betrug. Die Umgebungsstrahlung wurde bei allen seinen Messungen abgeblendet, so daß die Absorption der Höhenstrahlung auch mit geringer Bleistärke untersucht werden konnte. Der aus dem Verlauf der Absorptionskurve innerhalb der ersten 10 cm ermittelte Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung war viel größer, als der aus dem übrigen Teil der Kurve erhaltene Koeffizient, für den jedoch ebenso wie bei Hoffmann nur beträchtlich voneinander abstehende Grenzen angegeben wurden, weil die Eigenstrahlung der Versuchsanordnung nicht genau bekannt war. In der letzten Arbeit von Steinke*** wurde die Eigenstrahlung der neuen Apparatur bestimmt. Die dort angegebenen Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Blei sind aber nur durch experimentell nicht begründete Umrechnung erhalten. Es sind noch von Gish**** (1919) und Běhounek† (1925) Messungen der durchdringenden Strahlung in Blei ausgeführt. Jedoch kann man aus diesen Messungen keine bestimmten Schlüsse auf die Absorption der Höhenstrahlung ziehen, da bei allen ihren Versuchen gleichzeitig mit der Absorption der Höhenstrahlung auch die der viel stärkeren Erdstrahlung gemessen wurde.

Die verschiedenen Beobachter kamen bei ihren Bleimessungen zu der Überzeugung, daß sekundäre, durch die Höhenstrahlung erregte Strahlen existieren müssen. Zunächst erklärte Millikan†† im Jahre 1926 seine oben erwähnten Versuche auf dem Pikes Peak dadurch, daß dort der Absorptionskoeffizient nicht der primären, sondern derjenige der sekundären Strahlen gemessen worden wäre. In dieser Arbeit nahm Millikan an, daß die Sekundärstrahlen ebenso hart wie die γ-Strahlen seien. Später aber vertrat Millikan auf Grund der Theorie des Comptoneffekts die

* ZS. f. Geoph. **3**, 161, 1927.
** ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.
*** Ebenda **48**, 647, 1928.
**** Phys. Rev. **13**, 155, 1919.
† Phys. ZS. **27**, 8, 1926.
†† R. A. Millikan and R. M. Otis. Phys. Rev. **27**, 645, 1926.

Ansicht, daß die sekundären Strahlen aus Elektronen beständen und deshalb noch weicher sein müssten*. Seine Messungen konnten durch beide Annahmen gedeutet werden, da er nur zwei Punkte für die Absorptionskurve erhalten hatte. Diese Voraussetzung von Millikan über die Natur der sekundären Strahlen wurde von Büttner** und Hess*** geprüft. Jedoch konnten sie keine sekundären β-Strahlen nachweisen. Hoffmann**** besprach die Wirkung der Streustrahlen in verschiedenen Fällen; experimentell beobachtete er eine Erhöhung der Stromstärke, wenn die Ionisationskammer mit 12 cm Aluminium umgeben wurde, und erklärte das durch die Wirkung von aus dem Aluminium gestreuten Strahlen. Steinke† konnte dagegen diesen Effekt mit Aluminium nicht beobachten. Unlängst aber hat er Versuche mit bis 12 cm starken Eisenpanzern ausgeführt und eine Reihe von Absorptionskurven erhalten, welche Unregelmäßigkeiten zeigten, die mit Blei nicht beobachtet wurden††. Diese Anomalien in Eisen schreibt Steinke den Streustrahlen der Höhenstrahlung zu. Den von ihm beobachteten steilen Abfall in Blei und Eisen aber versucht er als die Wirkung von Streustrahlen in der „Übergangszone" im Sinne der Überlegungen von Hoffmann**** zu erklären. Er konnte jedoch eine solche Erklärung nicht konsequent durchführen, weil der Zusammenhang zwischen der „Primärstrahlung J_p" und der „Zusatzstrahlung J_z, die sich durch konsekutive Comptonprozesse aus J_p bildet" †††, mangels entsprechender Versuche noch unbekannt war. Aus dieser Betrachtung folgt, daß bis jetzt bestimmte Schlüsse auf den Absorptionskoeffizienten in Blei und auf die Sekundärstrahlen der Höhenstrahlung schwer zu ziehen sind.

Mit der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Stoffen verschiedener Ordnungszahl und der näheren Erforschung der Absorptionsprozesse ist die Aufgabe der richtigen Berechnung der Wellenlänge der Strahlung aufs engste verbunden. Diese Aufgabe ist noch nicht gelöst und die Meinungen darüber sind bis jetzt sehr verschieden. So berechnete Millikan†††† die Wellenlänge der Höhenstrahlung aus dem

---

* R. A. Millikan and G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926.
** ZS. f. Geoph. **3**, 161, 1927.
*** Phys. ZS. **28**, 882, 1927.
**** Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927
† ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927, siehe die Anmerkungen auf S. 597.
†† Ebenda **48**, 647, 1928.
††† Ebenda **48**, 647, 1928, siehe S. 670.
†††† Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 48, 1926; R. A. Millikan and G. H. Cameron, Nature **121**, 19, 1928.

Absorptionskoeffizienten nach der Formel von Compton und erhielt etwa 20mal kleinere Werte als die, welche den härtesten γ-Strahlen zukommen, wobei die Breite des von ihm angegebenen Spektrums nicht mehr als eine Oktave betrug. Eine „hypothetische" Wellenlänge gab auch Hoffmann* bei Benutzung der Formel von Compton an. Büttner** erhielt aus seinen Bleimessungen beim Gebrauch derselben Formel für die Wellenlänge der Höhenstrahlung verschiedene Werte, von denen viele etwa viermal größer waren, als die aus den Wassermengen folgenden; er schloß daraus, daß das Spektrum der Höhenstrahlung sich mindestens über drei Oktaven nach der größeren Wellenlänge hin erstrecke. Steinke*** gibt für die Wellenlänge der Höhenstrahlung Werte an, die bis 100 mal kleiner als bei normalen Radiumstrahlen sind. Kolhörster**** zweifelte an den Angaben der Wellenlänge, da das Absorptionsgesetz für die Höhenstrahlung nicht genügend erforscht ist. Lise Meitner† hielt es im Jahre 1926 für möglich, auf Grund der Versuche von Black über den Photoeffekt bei sehr harten Strahlen die Meinung auszusprechen, daß der Absorptionskoeffizient auch bei äußerst kurzer Wellenlänge sich proportional von deren dritter Potenz ändert und deshalb die Wellenlänge der Höhenstrahlung nur zwei- bis dreimal kürzer sein könne als die der gewöhnlichen γ-Strahlen. Was uns anbetrifft, so wurde in unseren bis jetzt erschienenen Arbeiten die Wellenlänge aus den dort angegebenen Werten des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung nicht berechnet, weil wir die Übertragung der experimentell für Röntgen- und γ-Strahlen erhaltenen Gesetzmäßigkeiten auf die Höhenstrahlung für nicht genügend gesichert hielten.

Um die Ursachen der hier erwähnten Widersprüche zwischen den Resultaten der Absorptionsmessungen in Blei und denen der Messungen in Wasser zu erklären, versuchten wir die Bleimessungen möglichst ähnlich den Wassermessungen auszuführen. Die zunächst benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 abgebildet. Für diese Versuche wurden 27,7 t Blei gebraucht. Die Form und Größe der einzelnen Bleibarren ist aus

---

* Schr. d. Königsb. Gelehrt. Ges. **4**, 1, 1927, siehe S. 16.

** ZS. f. Geoph. **3**, 161, 1927.

*** ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

**** Phys. ZS. **27**, 555, 1926, siehe S. 556 „..., kommt dem Absorptionskoeffizienten einer so harten Strahlung nur die Bedeutung einer Art Rechengröße zu, solange wir nicht imstande sind, die bei der Absorption eintretenden Vorgänge mathematisch zu erfassen."

† Handb. d. Phys., herausgegeben von H. Geiger und Karl Scheel, 1926, Bd. XXII, S. 145.

Fig. 2 ersichtlich. Die Ziffern auf beiden Figuren geben die Zahl der Zentimeter an. Das Gewicht jedes Bleibarrens betrug $40{,}5 \pm 0{,}5$ kg. Diese Messungen wurden im Hof der Akkumulatorenfabrik* in freier Luft ausgeführt. Das Blei der Akkumulatorenfabrik enthielt nicht mehr als 2 % Beimischungen anderer Elemente. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, gelang es uns nicht, der Versuchsanordnung eine vollkommene Form

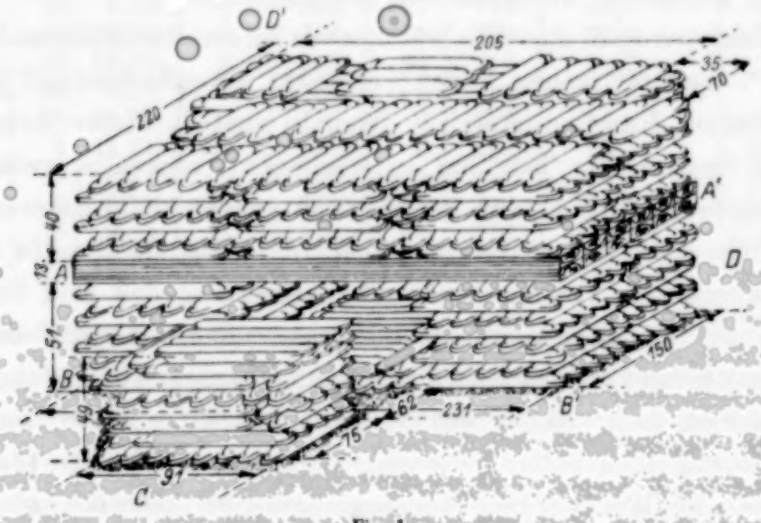


Fig. 1.

zu geben. Die unter den Brettern AA' (Fig. 1) gelegenen Barren BB' DD' waren aus sieben dicht aneinander gestellten Kolonnen zusammengesetzt, von denen die drei hinteren aus neun, die übrigen aber aus acht Reihen bestanden. Die Zahl der Bleibarren wurde abgezählt. Jede Reihe einer Kolonne enthielt fünf Bleibarren, mit Ausnahme der ersten, dritten, fünften und siebenten Reihe der vordersten Kolonne B, welche aus sechs Barren gebildet waren. Der Boden des 130 bis 135 cm langen, 35 cm hohen und 85 bis 95 cm breiten rechteckigen inneren Raumes der Versuchsanordnung war mit zwei Reihen Bleibarren, von denen die untere 14, die obere 17 Bleibarren zählte,

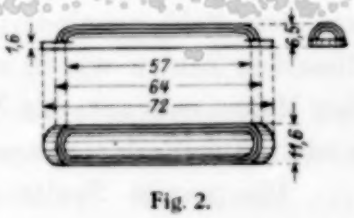


Fig. 2.

und einem $2{,}5 \cdot 24 \cdot 82$ cm³ Bleiblatt ausgelegt, wobei das Bleiblatt längs der hinteren Wand zu liegen kam und von den Bleibarren der oberen Reihe bedeckt wurde. Die vor der Öffnung befindliche Kolonne C bestand aus 53 Bleibarren. Die Änderung der Stärke der über den Holzbrettern AA' befindlichen Bleischicht geschah durch Entfernen je einer

* Leningrad, Grotstraße 6. Dieser Ort liegt im Meeresniveau.

Reihe von Bleibarren. Um die abschirmende Wirkung der in der Umgebung befindlichen Gebäude berechnen zu können, wurden die Raumwinkel gemessen. Die 10 bis 30 m westlich gelegenen Gebäude der Fabrik deckten einen Raumwinkel von $45^0 \pm 3^0$ in vertikaler und $120^0 \pm 5^0$ in azimutaler Richtung ab. Alle übrigen Häuser bildeten einen vertikalen Winkel, welcher kleiner als der Winkel der um das Instrument liegenden Kolonnen von Bleibarren war.

Das Elektroskop E, dasselbe, welches wir bei unseren früheren Messungen benutzten*, war mit neuen Fäden versehen. Es arbeitete mit geringerer, aber konstanter Empfindlichkeit. Deshalb sind in dieser Arbeit die (in den ersten Spalten der Tabellen angegebenen) Intervalle zwischen aufeinanderfolgenden Ablesungen beträchtlich größer als in unseren früheren Veröffentlichungen. Das Instrument wurde stets an dieselbe Stelle des inneren Raumes der Versuchsanordnung gesetzt, so daß sein Zentrum 40 und 45 cm von den Seitenwänden und 60 cm von der hinteren Wand abstand. Der Apparat befand sich zwischen zwei horizontalen, 46 cm langen, 19 cm breiten und 2 cm dicken Holzbrettern, die an den Seiten durch vier vertikale Stäbchen zusammengehalten wurden. Die durch die Höhenstrahlung über Wasser im Meeresniveau hervorgerufene Stromstärke ist gleich 56, ebenso wie in unseren früheren Arbeiten, gesetzt*. Die Eigenstrahlung J_∞ des Apparates ergab sich gleich 121, also bedeutend größer als früher ($J_\infty = 44$)*, was dem Öffnen des Instruments zwecks Einsetzen der neuen Fäden zuzuschreiben ist. Zur Ermittelung der Eigenstrahlung wurden Versuche in Wasser und Eis ausgeführt, die weiter unten beschrieben werden. Da die Eigenstrahlung des Elektroskops sich um 77,0 vergrößert hat, haben wir in allen Tabellen die Werte der Stromstärke um diese Zahl vermindert, damit gleicher Intensität der Höhenstrahlung dieselben Zahlen wie in unseren früheren Arbeiten entsprächen. Alle bei den Messungen mit der Versuchsanordnung Fig. 1 erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die zweite Spalte der Tabelle 1 gibt die Anzahl der über den Brettern $A\,A'$ befindlichen Reihen von Bleibarren an. Sodann ist $D = \frac{mNn}{S}$, wo $m = 40500$ g das Gewicht eines Bleibarrens, $N = \frac{302 + 156}{6 + 3}$ die mittlere Anzahl von Bleibarren in einer Reihe (siehe zweite und dritte Spalte der Tabelle 1), $S = \left[220\,\frac{(205 + 35) + 231}{2} - 70 \cdot 35\right]$ cm² die

* ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

Tabelle 1. Pb ohne H_2O.

21. Februar bis 5. März 1928	Anzahl		D	$\bar{p}$	J	
	Reihen	Bleibarren			beobachtet	reduziert auf 760 mm Hg
21; 15,5h bis 22; 11,5h	6	302	251	770	64,4	65,8
22; 11,8h „ 23; 9,0h	6	302	251	772	63,0	64,6
23; 16,5h „ 24; 8,8h	5	254	209	773	63,7	65,5
24; 16,5h „ 25; 9,5h	4	203	167	775	66,7	69,1
25; 16,7h „ 26; 9,9h	3	152	125	769	70,7	72,4
27; 21,7h „ 28; 12,2h	2	103	84	773	70,7	73,1
28; 18,6h „ 29; 9,1h	1	52	42	772	77,6 ± 0,7	80,4 ± 0,7
29; 9,4h „ 29; 21,3h	0	0	0	772	98,3	102,9
29; 21,5h „ 1; 11,2h	0	0	0	773	99,6	104,7
1; 18,6h „ 2; 9,2h	0	40	0	771	95,9	101,8 (99,9)
3; 18,5h „ 4; 13,7h	3	156	125	769	69,4	71,0
4; 14,5h „ 5; 9,4h	2	105	84	773	65,4	67,3
5; 9,6h „ 5; 21,5h	1	54	42	768	76,6	78,4

Fläche (siehe Fig. 1), n die Anzahl der Reihen über den Brettern AA' bedeuten. Der mittlere Barometerstand $\bar{p}$ ist aus den stündlichen Angaben der Barographenkurve des 4,9 km südlicher gelegenen Zentralen Geophysikalischen Observatoriums erhalten. J ist die Stromstärke, von der, wie erwähnt, 77,0 schon abgezogen ist. Zur Reduktion der beobachteten Werte auf 760 mm Hg ist auf Grund unserer früheren Arbeit* die Änderung von J für jedes Millimeter Hg gleich $-0{,}007\ (J - 44)$ gesetzt. Alle Werte der letzten Spalte der Tabelle 1, mit Ausnahme des eingeklammerten, entsprechen den Kreisen der Fig. 3. Bei der Messung der Werte 98,3, 99,6, 95,9 wurden die Bretter AA' nicht abgenommen. Die Punkte „Pb ohne H_2O" der Fig. 3 gestatten, die Absorptionskurve der Höhenstrahlung in Blei (Kurve I) zu zeichnen. Auf Grund der Annahme, daß keine Absorption der Höhenstrahlung durch die Atomkerne stattfindet und der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung pro Elektron μ_e in Wasser und Blei derselbe ist, erhalten wir

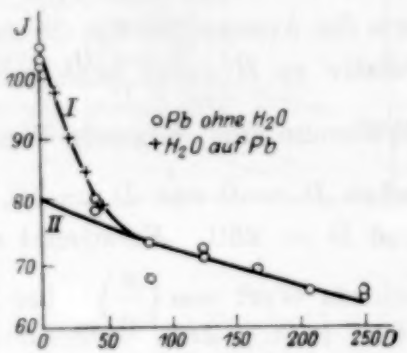


Fig. 3.

$$\mu = \varrho \frac{N}{A} Z \mu_e^{**},$$

* ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926.

** N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 507, 1924.

wo μ der Absorptionskoeffizient bezogen auf 1 cm, ϱ die Dichte, N die Loschmidtsche Zahl, Z die Ordnungszahl, A das Atomgewicht bezeichnen, woraus folgt:

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = \frac{\left(\frac{Z}{A}\right)_{Pb}}{\left(\frac{Z}{A}\right)_{H_2O}} \cdot \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2O} = \frac{1}{1{,}41}\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2O}.$$

Wenn auf Grund unserer früheren Messungen

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2O} = \mu_{H_2O} = (2{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$$

gesetzt wird*, so erhält man als berechneten Wert

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = (2{,}05 \pm 0{,}15) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Aus der Kurve I, Fig. 3 gewinnt man nach dem Ansatz**

$$J = 44 + \frac{1}{2} J_0 \Phi\left[2{,}9 \cdot 10^{-3} H + \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} D\right],$$

wo $H = 1033$ cm die Höhe der Wasserschicht, welche dieselbe Masse wie die Atmosphäre hat (in dieser Formel wird die Dicke der Bretter AA' relativ zu H außer acht gelassen), J_0 der Wert von $J - 44$ im freien Weltraum sind, folgende Werte für $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$: $(9{,}2 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen $D = 0$ und $D = 50$, $(2{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zwischen $D = 80$ und $D = 250$. Es stimmt also innerhalb der Versuchsfehler der beobachtete Wert von $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ bei $D > 80$ mit dem berechneten überein, bei $D < 80$ fällt der experimentelle Wert von $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ mehrere Male zu groß aus. Im weiteren werden zur Veranschaulichung der soeben erwiesenen Konstanz von $\frac{\mu}{\varrho}\frac{A}{Z}$ in den Kurven alle in Wasser gemessenen Längen mit 1,41 multipliziert.

Um sich zu überzeugen, daß bei $D = 0$ die γ-Strahlen der Gebäude keinen merklichen Effekt hervorriefen, wurde eine Messung bei vollständiger Abschirmung der Gebäude durch Blei ausgeführt. Dazu wurden

* ZS. f. Phys. **44**, 369, 1927.

** $\Phi(\mu x) = \int_0^{\pi/2} e^{-\mu x \sec\Theta} \sin\Theta\, d\Theta$ (s. z. B. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 84).

in der Richtung der Gebäude auf den Brettern $A\,A'$ vier Keile K aus je zehn Bleibarren zusammengesetzt (Fig. 4). Aus dem dabei gewonnenen, auf 760 mm Hg reduzierten Wert 99,9 (siehe den eingeklammerten Wert der letzten Spalte der Tabelle 1) ist der Wert $101{,}8 = 99{,}9 + 1{,}9$ (siehe letzte Spalte der Tabelle 1) durch Einführung der Korrektur 1,9 auf die Absorption der Höhenstrahlung durch die Keile auf Grund unserer Richtungsversuche und der Bleiabsorptionskurve I, Fig. 3, erhalten*. Dieser Punkt 101,8 liegt fast vollkommen auf der Kurve I, Fig. 3, woraus folgt, daß bei den Versuchen mit der Meßanordnung der Fig. 1 die γ-Strahlen der Gebäude keine merkliche Erhöhung der Stromstärken hervorriefen.

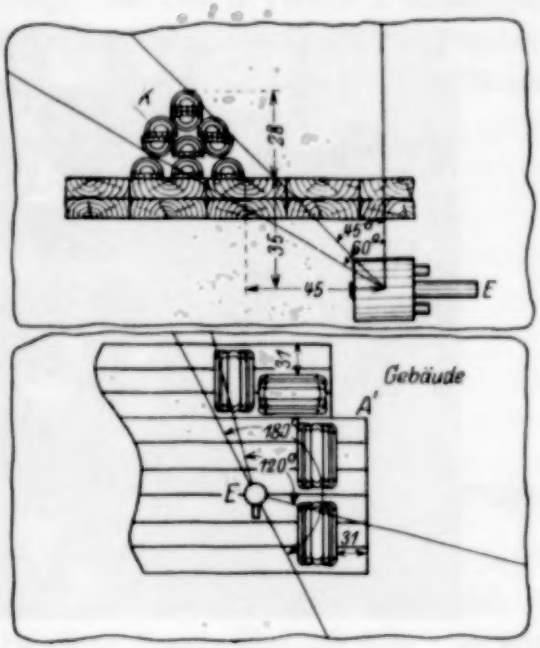


Fig. 4.

Um den steilen Abfall der Kurve I, Fig. 3, bei geringer Bleistärke erklären zu können, hielten wir es für nötig, die Absorptionskurve der Höhenstrahlung in Blei unter anderen Versuchsbedingungen zu erhalten. Dazu ließen wir zwischen Ende Dezember 1927 und Mitte Januar 1928 im Park des Polytechnischen Instituts in Leningrad etwa 100 m südöstlich vom Wasserturm des Instituts einen $200 \times 202 \times 203\,\text{cm}^3$ großen Monolith aus Eis bauen, dessen Photographie in Fig. 5 vorliegt. Der vertikale Winkel der in der Umgebung gelegenen Gebäude betrug nicht

---

* Das Azimuth der Keile war um 60° größer als dasjenige der Gebäude (siehe Fig. 4), während die vertikalen Winkel (45°) übereinstimmten. Aus unserer Arbeit in ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926 (Kurve 1, S. 620) ist zu ersehen, daß außerhalb des Kegels mit vertikaler Achse von 45° Öffnungswinkel 31 % der Gesamtintensität enthalten sind. Die durch die Keile hindurchgedrungenen Strahlen werden nach Fig. 4 durch etwa 20 cm Blei absorbiert, woraus nach Kurve 1, Fig. 3 ($D = 20 \cdot 11{,}6 = 232$) folgt, daß sie dabei $^2/_3$ an Intensität verlieren. Die Korrektur ist also gleich $\frac{60^0}{360^0} \cdot \frac{2}{3} \cdot 31\,\% = 3{,}4\,\%$ von $(99{,}9 - 44)$, wenn die geringe Intensität der durch die Backsteingebäude hindurchgegangenen Strahlen vernachlässigt wird.

mehr als 20°. An der Seite der Öffnung befand sich kein Gebäude, das weniger als ein Kilometer vom Monolith entfernt war. Das Eis wurde in unregelmäßigen Klötzen vom nahe gelegenen ersten Oserkisee erhalten. Mit einer Axt wurde von diesen Klötzen die Schneekruste entfernt und danach wurde ihnen eine rechtwinklige Form gegeben. Der Monolith war aus acht Reihen von je 16 Klötzen zusammengesetzt. Beim Bauen wurde jede Reihe mit Wasser begossen. Es wurde dann jedesmal ein

Fig. 5.

Paar Tage gewartet, bis die einzelnen Klötze miteinander zusammengefroren waren. Mit den 2,5 cm dicken Seitenwänden aus Holz wurde erreicht, daß während des Gefrierens das Wasser zwischen den Eisblöcken blieb. Als Diele diente die vollständig gefrorene Erde. Der nahezu zylindrische Gang (siehe Fig. 5) wurde nach Beendigung des Baues ausgehauen. Die zwei dort befindlichen Eisblöcke dienten als Unterlage für das Elektroskop. Der Gang war 130 cm lang, sein Durch-

Tabelle 2. Pb auf H_2O.

März 1928	Anzahl		D	$\bar{p}$	J	
	Reihen	Bleibarren			beobachtet	reduziert auf 760 mm Hg
13; 13,5h bis 23,2h	1	45	51	756	74,9	74,0
13; 23,8h „ 14; 11,3h	2	97	101	760	71,5 ± 0,7	71,5 ± 0,7
14; 12,1h „ 23,3h	3	150	152	767	67,8	69,0

messer betrug 58 cm, die kleinste Entfernung von der Decke des Ganges bis zur Oberfläche des Monoliths war 50 cm. Bei diesen Messungen war die Decke des Ganges noch gewölbt, auch die Spalte war noch nicht ausgehauen. Der Eingang wurde mit einem gut passenden Holzdeckel geschlossen. Das Zentrum des 20 cm hohen und 19 cm breiten Elektroskops befand sich bei den Messungen der Tabelle 2 in einer Entfernung von 15 bis 17 cm unter der Decke, 25 und 29 cm von den Seitenwänden des Ganges und 107 cm vom Eingang. Bei den in Tabelle 2 zusammengefaßten Messungen wurden die Bleibarren unmittelbar auf die Eisoberfläche gelegt. Die Höhe der drei Bleibarrenreihen betrug 20 bis 23 cm. Das ganze Gewicht der bei diesen Messungen gebrauchten 150 Bleibarren betrug 6078 kg.

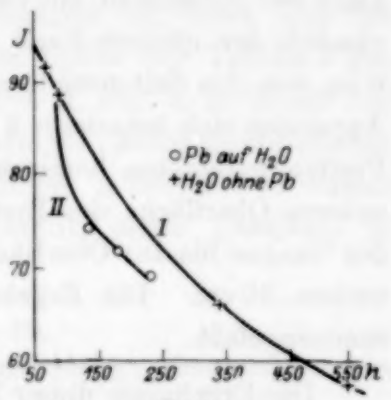


Fig. 6.

Die auf 760 mm Hg reduzierten Werte bilden die Kreise der Fig. 6. Auf der Abszissenachse ist zur Berücksichtigung der Absorption in der 65 cm dicken Eisschicht $h = D + 65 \,.\, 0{,}917 \,.\, 1{,}41 = D + 84$, wo 0,917 die Dichte des Eises ist, aufgetragen. Die Kurve II, Fig. 6, stellt die Absorption der Höhenstrahlung in Blei unter den soeben beschriebenen Versuchsbedingungen dar. Die Angaben für den Punkt $D = 0$ dieser Kurve befinden sich in Tabelle 4, „H_2O ohne Pb", weil bei $D = 0$ kein Blei auf dem Eise war. Aus Kurve II, Fig. 6, berechnet man nach der Formel

$$J = 44 + \frac{1}{2} J_0 \Phi \left[2{,}9 \,.\, 10^{-3} \,.\, (1033 + 65 \,.\, 0{,}917) + \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} D \right]$$

(zur Vereinfachung werden die Strahlen, welche schräg unter der Bleilage einfallen, ohne sie zu treffen, und deren Intensität wegen starker Absorption in der Atmosphäre gering ist, nicht berücksichtigt) $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ zwischen $D = 0$ und $D = 50$ zu $(5{,}2 \pm 0{,}5) \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$, zwischen $D = 50$ und $D = 150$ zu $(1{,}9 \pm 0{,}2) \,.\, 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Auch bei dieser Versuchsanordnung ist also der mit geringer Bleistärke erhaltene Teil der Absorptionskurve anomal steil. Aus dem übrigen Teil der Kurve aber erhalten wir fast denselben Absorptionskoeffizienten, wie aus dem entsprechenden Teil der Kurve I, Fig. 3.

Zur ausführlicheren Untersuchung des steilen Abfalls wurden folgende Messungen ausgeführt: 36 genau gegossene rechteckige Bleiplatten,

von denen 32 (dem Radiuminstitut gehörende) 1,0 cm dick, 20 cm breit und ebenso lang waren, vier aber (von der Akkumulatorenfabrik erhaltene) die Dimensionen $2{,}0 \times 20 \times 80{,}5\ cm^3$ hatten und insgesamt 151 kg wogen, wurden auf ein rechteckiges Holzbrett, das 4 cm dick und $92 \times 92\ cm^2$ breit war, dicht aneinander gelegt und darauf in die 12 cm hohe und 143 cm lange Spalte bis an deren Ende hineingeschoben. Um sich zu überzeugen, daß der mögliche aktive Niederschlag auf den Platten des Radiuminstituts keinen merklichen Einfluß auf die Resultate der Messungen hatte, wurden bei $D = 35$ und $D = 46$ die Platten des Radiuminstituts über die Platten der Akkumulatorenfabrik gelegt. Die Lage der Bleischicht auf dem Holzbrett war bei allen Versuchen dieselbe, nämlich der nächste Rand der Schicht war 9 cm vom vorderen und je 6 cm von den Seitenrändern des Brettes entfernt, so daß das Zentrum des Apparates sich innerhalb 2 bis 3 cm unter dem Zentrum der durch die Platten gebildeten homogenen Bleischicht und 14 bis 15 cm unter der unteren Oberfläche des Brettes befand. Die Entfernung von der Decke des Ganges bis zur Oberfläche des Monoliths betrug auch bei diesen Versuchen 50 cm. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse dieser Messungen können zur genauen Zeichnung des steilen Abfalles der Kurve I, Fig. 3, benutzt werden. Dazu müssen aber die Unterschiede in den Absorptionsverhältnissen der Versuche „H_2O auf Pb“ und „Pb ohne H_2O“ in Rechnung gezogen werden. Mit Hilfe der Angaben unserer Richtungs- und Wasserabsorptionsversuche wird aus den oben angeführten Daten berechnet, daß im Hofe der Akkumulatorenfabrik die Intensität der Höhenstrahlung durch die Gebäude um 10 %*, durch die Bretter um 3 %**, also im ganzen um 13 %, im Monolith aber um 16 %*** geschwächt wird. Daraus folgt, daß bei Vernachlässigung der geringen Absorption im Kiefernwald**** die auf 760 mm Hg

---

* Wie erwähnt, ist außerhalb des Kegels mit vertikaler Achse von 45° Öffnungswinkel 31 % der Gesamtintensität enthalten. Durch die Gebäude wird $\frac{120^0}{360^0} = \frac{1}{3}$ dieser Strahlen vollständig abgeblendet.

** $\Phi[2{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot (1033 + 0{,}6 \cdot 13)] : \Phi[2{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 1033] = 0{,}97$, wo 0,6 die Dichte der 13 cm dicken Holzbretter AA' ist.

*** Für die Absorption in 50 cm Eis und 4 cm Holz erhalten wir

$$\Phi[2{,}9 \cdot 10^{-3}(1033 + 0{,}917 \cdot 50 + 0{,}6 \cdot 4)] : \Phi[2{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot 1033] = 0{,}84.$$

**** Auch wird die geringe Korrektur auf den Niveauunterschied (20 m) nicht eingeführt.

Tabelle 3. H_2O auf Pb.

März 1928	D	$\bar{p}$	J beobachtet	J reduziert auf 760 mm Hg	J Wert der Fig. 3
19; 11,1h bis 20,8h	12	775	90,5	95,4	97,5
20; 9,4h „ 19,5h	23	776	84,0	88,5	90,3
21; 9,3h „ 20,3h	35	779	78,6 ± 0,7	83,2 ± 0,7	84,8 ± 0,7
22; 9,6h „ 19,8h	46	775	74,9	78,1	79,5

reduzierten Werte von $J - 44$ der Tabelle 3 mit $\frac{100 - 13}{100 - 16} = 1{,}04$ multipliziert werden müssen. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, fügen sich die auf diese Weise erhaltenen Werte der letzten Spalte der Tabelle 3 gut in die Kurve I, Fig. 3, ein. Die Vergleichskurve II, Fig. 3, ist in der Annahme gezeichnet, daß kein steiler Abfall bei geringer Bleistärke stattfindet.

Zum Vergleich der Absorption in Blei mit der Absorption in Wasser wurden in Eis und Wasser Versuche angestellt, deren Resultate in Tabelle 4 angegeben sind.

Tabelle 4. H_2O ohne Pb.

März 1928	Meßanordnung	h	$\bar{p}$	J beobachtet	J reduziert auf 760 mm Hg
12; 10,8h bis 21,3h	Eis ohne Spalte	84	756	89,8	88,5
23; 9,4h „ 19,8h	Eis mit Spalte	63	771	88,1	91,5
29; 9,2h „ 19,4h	Wasser, Versenktiefe 3,9 m	546	756	57,9 ± 0,7	57,5 ± 0,7
30; 9,3h „ 19,5h	Wasser, Versenktiefe 2,4 m	338	752	67,1	65,8

Die Messung „Eis ohne Spalte“ erfolgte im Monolith mit gewölbter Decke des Ganges bei denselben Versuchsbedingungen wie die Messungen „Pb auf H_2O“. Die Messung „Eis mit Spalte“ aber ist bei denselben Versuchsbedingungen wie die Messungen „H_2O auf Pb“ ausgeführt. Auch das Brett befand sich in der Spalte. Die Wassermessungen wurden im Fluß Kleine Newka in der Schwimmschule, 28 und 130 m von den Ufern entfernt, ausgeführt*. Die Wassertiefe betrug 5,5 m. Ein Loch von etwa 1 m Durchmesser wurde in das Eis, das weniger als 0,5 m dick war, eingehauen; das Wasser stieg bis an die Oberfläche des Eises. Der Apparat war an einer Kette von einem Balken aus versenkt, der über das Loch geworfen war und dessen Enden in dem Eis festgelegt waren. Ein passend

* Näheres über den Messungsort siehe ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926 (die jetzt beschriebenen Versuche fanden am früheren Ort, jedoch außerhalb der Barke statt).

angebrachtes Seil hielt die Kette, trotz der Strömung des Flusses, vertikal. Die Ergebnisse der Tabelle 4 sind in Kurve I, Fig. 6 zusammengestellt. Aus dem bei unseren früheren Messungen erhaltenen Werte* $\mu_{H_2O} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ berechnet man nach Kurve I, Fig. 6 $J_\infty - 77 = 44$, so daß die Eigenstrahlung J_∞ des Elektroskops, wie erwähnt, gleich 121 ist.

Die für $D > 80$ aus dem Verlauf der Absorptionskurven I, Fig. 3 und II, Fig. 6 bei wesentlich verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Werte von $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ stimmen innerhalb der Versuchsfehler untereinander, und mit dem unter Voraussetzung reiner Streuung berechneten Wert nahezu überein. Der bei geringer Bleistärke ermittelte Absorptionskoeffizient erweist sich jedoch viel größer als der berechnete, und war von der Versuchsanordnung abhängig. Diesen großen Wert kann man nicht durch die Wirkung gewöhnlicher γ-Strahlen erklären, denn durch das Eis würden die γ-Strahlen mindestens auf den sechsten Teil geschwächt werden, während in Wirklichkeit der steile Abfall bei den Messungen „H_2O auf Pb" (Kurve I, Fig. 3) in voller Stärke erscheint. Auch der Verlauf der Kurve I, Fig. 6 zeigt, daß im Eis keine primären γ-Strahlen wirkten. Die nächstliegende Erklärung des steilen Abfalls würde folgende sein: die Höhenstrahlung ist inhomogen und durch das Blei wird die weichere Komponente stärker absorbiert. Dann würden aber die Absorptionskoeffizienten zwischen $D = 0$ und $D = 50$ bei den Messungen „Pb auf H_2O" und „H_2O auf Pb" übereinstimmen, während in Wirklichkeit der letztere Koeffizient fast zweimal größer als der erstere ist und mit dem aus den Messungen „Pb ohne H_2O" im selben Intervall erhaltenen übereinstimmt. Die soeben erwähnte Annahme ist auch deshalb abzulehnen, weil die weiche Komponente widersprechende Eigenschaften haben muß. Einerseits muß sie kurzwelliger als die γ-Strahlen sein, weil $\mu_{H_2O} = 2{,}9 \cdot 10^{-3}$ (Kurve I, Fig. 6) und $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = 3 \cdot 10^{-2}$ (siehe die Ordinatendifferenz der Kurven I und II, Fig. 3, welche die weiche Komponente darstellen würde) kleiner als bei den γ-Strahlen sind. Andererseits ergibt sich aus diesen Zahlen für das Verhältnis

$$\left(\frac{\tau}{\sigma}\right)_{Pb} = \frac{\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} - \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Pb}}{\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Pb}}$$

* ZS. f. Phys. **44**, 369, 1927.

des Koeffizienten der wahren Absorption (Photoeffekt) τ zum Streukoeffizienten $\sigma_{Pb} = \varrho_{Pb} \cdot \frac{1}{1{,}41} \mu_{H_2O}$ der Wert 13. Der Vergleich dieses Wertes von $\left(\frac{\tau}{\sigma}\right)_{Pb} = 13$ mit den Werten von $\left(\frac{\tau}{\sigma}\right)_{Pb}$ für die γ-Strahlen (0,5) und für die härtere Komponente der Höhenstrahlung (Null) führt zu einem Schluß über die Wellenlänge der angenommenen weichen Komponente, welcher dem aus ihrer Absorption folgenden widerspricht. Wir schließen daraus, daß hier eine durch Streustrahlen hervorgerufene Erscheinung an der Grenze zweier Medien beobachtet wurde. Die Möglichkeit dieser Erscheinung ist von Hoffmann* in seiner Arbeit über Absorption der Höhenstrahlung in verschiedenen Stoffen besprochen worden, jedoch waren seine Betrachtungen nur qualitativ. Bei der quantitativen Betrachtung dieser Grenzerscheinung wird im folgenden zur Homogenität der Formeln bei der Messung von Wasserstärke die Einheit der Länge mit $\left(\frac{Z}{A}\right)_{Pb} : \left(\frac{Z}{A}\right)_{H_2O} = \frac{1}{1{,}41} = 0{,}709$, bei der Messung von Bleistärke mit $\frac{\varrho_{H_2O}}{\varrho_{Pb}} = 0{,}0862$ multipliziert, damit bei Stärke gleich 1 der Elektronengehalt in Wasser und Blei derselbe sei**. Wir nehmen an, daß im freien Weltraum über dem Elektroskop sich eine unendliche planparallele Platte aus Materie von der Stärke $H + D$ befindet, wobei der untere Teil der Platte von der Stärke D aus Blei, der obere von der Stärke H aus Wasser besteht. Zur Vereinfachung der Deduktion wird angenommen, daß die durch die Höhenstrahlung in der Platte erregten Streustrahlen homogen sind, und daß ihre Richtung vollständig mit der Richtung der Primärstrahlen zusammenfällt. Diese Voraussetzungen können die Resultate der Rechnungen nicht wesentlich verändern, weil die Richtung der Primärstrahlen nach den bekannten Tatsachen der Streuung von γ-Strahlen für die Sekundärstrahlen eine ausgeprägte Vorzugsrichtung ist. Um die Rolle der Streustrahlen in der erwähnten Grenzerscheinung genauer zu betrachten, wird Formel (1) abgeleitet, welche die durch

---

* Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927.

** Bei der Gleichheit der Streukoeffizienten in Wasser und Blei ist

$$\varrho_{Pb}\left(\frac{Z}{A}\right)_{Pb} \cdot N(a_e)_{Pb} = \varrho_{H_2O}\left(\frac{Z}{A}\right)_{H_2O} \cdot N(a_e)_{H_2O} \text{ oder } \frac{11{,}6}{L_{Pb}}\left(\frac{Z}{A}\right)_{Pb} = \frac{1}{L_{H_2O}}\left(\frac{Z}{A}\right)_{H_2O},$$

wo L_{Pb} und L_{H_2O} die bei der Messung der Blei- und Wasserstärke gebrauchten Längeneinheiten sind, woraus die angegebenen Faktoren unmittelbar folgen.

Sekundärstrahlen im Elektroskop erregte Stromstärke $J_{H,D}$ für beliebige Bleistärke D und Wasserstärke H angibt. J_0^I sei die Intensität kosmischer Strahlen im Weltraum, $\mu_2^{H_2O}$, μ_2^{Pb} die Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlen in Wasser und Blei, $\mu_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlen, k eine Konstante, dann ist*

$$J_{H,D} = \frac{1}{2} k \frac{\mu_1}{\mu_2^{Pb} - \mu_1} J_0^I \left\{ \Phi[\mu_1 (H + D)] + \frac{\mu_2^{Pb} - \mu_2^{H_2O}}{\mu_2^{H_2O} - \mu_1} \Phi[\mu_1 H + \mu_2^{Pb} D] - \frac{\mu_2^{Pb} - \mu_1}{\mu_2^{H_2O} - \mu_1} \Phi[\mu_2^{H_2O} H + \mu_2^{Pb} D] \right\}. \quad (1)$$

Bei den Rechnungen wird angenommen, daß $J_{H,D}$ gleich der gesamten, durch die Höhenstrahlung im Elektroskop hervorgerufenen Strom-

---

*) Wir führen ein sphärisches Koordinatensystem mit vertikaler Achse (r, Θ, φ) ein, dessen Zentrum im Elektroskop liegt. Die Energie der in einem Volumelement dv erregten Sekundärstrahlen ist der in diesem Element absorbierten Energie der Primärstrahlen proportional. Der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors $\frac{k}{4\pi}$ ist für Pb und H_2O derselbe, da nach unseren Versuchen die Absorption pro Elektron der Primärstrahlen in Pb und H_2O übereinstimmt. Es sei $J_{H,D,\Theta} \sin\Theta d\Theta$ die Stromstärke, welche durch Sekundärstrahlen, deren Einfallswinkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt, hervorgerufen wird. Dann ist

$$J_{H,0,\Theta} = \frac{k}{2} \int_0^{H \sec\Theta} \mu_1 J_0^I e^{-\mu_1 (H \sec\Theta - r)} \cdot e^{-\mu_2^{H_2O} r} dr$$

$$= \frac{k}{2} \frac{\mu_1}{\mu_2^{H_2O} - \mu_1} J_0^I (e^{-\mu_1 H \sec\Theta} - e^{-\mu_2^{H_2O} H \sec\Theta}).$$

Ebenso

$$J_{0,D,\Theta} = \frac{k}{2} \frac{\mu_1}{\mu_2^{Pb} - \mu_1} J_0^I (e^{-\mu_1 D \sec\Theta} - e^{-\mu_2^{Pb} D \sec\Theta}).$$

Bei $H > 0$, $D > 0$ werden die aus H_2O zum Elektroskop gelangenden Sekundärstrahlen in Pb absorbiert, die im Pb erregten Strahlen sind dagegen dem Falle $H = 0$ gegenüber infolge der Absorption der Primärstrahlen in H_2O geschwächt. Deshalb ist:

$$J_{H,D,\Theta} = J_{H,0,\Theta} e^{-\mu_2^{Pb} D \sec\Theta} + J_{0,D,\Theta} e^{-\mu_1 H \sec\Theta}$$

$$= \frac{k}{2} \mu_1 J_0^I \left[\left(\frac{1}{\mu_2^{H_2O} - \mu_1} - \frac{1}{\mu_2^{Pb} - \mu_1} \right) e^{-(\mu_1 H + \mu_2^{Pb} D) \sec\Theta} + \frac{1}{\mu_2^{Pb} - \mu_1} e^{-\mu_1 (H + D) \sec\Theta} - \frac{1}{\mu_2^{H_2O} - \mu_1} e^{-(\mu_2^{H_2O} H + \mu_2^{Pb} D) \sec\Theta} \right];$$

die gesamte Stromstärke $J_{H,D} = \int_0^{\pi/2} J_{H,D,\Theta} \sin\Theta d\Theta$, woraus Formel (1) unmittelbar folgt.

stärke ist, und $H = 1033 \,.\, 1{,}41$. Die Formel (1) weicht von den Beobachtungen am wenigsten ab, wenn die effektive Wellenlänge der Sekundärstrahlen λ_2 gleich 0,017 Å gesetzt wird. Nach der Formel*

$$\frac{\mu}{\varrho N}\frac{A}{Z}10^{25} = \frac{6{,}64}{1+2\dfrac{0{,}0242}{\lambda}} + 0{,}224\,\lambda^3 Z^3,$$

wo λ in Å, μ, ϱ in Zentimeter ausgedrückt sind, $N = 6{,}06 \,.\, 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet, sind dann in den hier gebrauchten Einheiten $\mu_2^{Pb} = 56 \,.\, 10^{-3}$, $\mu^{H_2O} = 41 \,.\, 10^{-3}$. Im Einklang mit den Messungen zeigt die Formel (1) den steilen Abfall bei geringer Bleistärke. Der nach der Gleichung **

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = -\frac{1}{50}\left(\ln\frac{J_{1033\,.\,1{,}41\,;\,0}}{J_{1033\,.\,1{,}41\,;\,50}}\right)\frac{\Phi\left[2{,}9\,.\,10^{-3}\,.\,1033 + \left(\dfrac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}\,.\,\dfrac{0+50}{2}\right]}{Ei\left[-2{,}9\,.\,10^{-3}\,.\,1033 - \left(\dfrac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}\,.\,\dfrac{0+50}{2}\right]}$$

berechnete mittlere scheinbare Absorptionskoeffizient $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb}$ zwischen $D = 0$ und $D = 50$ ist gleich $7{,}2 \,.\, 10^{-3}$, während aus Kurve I, Fig. 3 der Wert $(9{,}2 \pm 0{,}5) \,.\, 10^{-3}$ erhalten wurde. Die Breite der Übergangsschicht kann auf folgende Weise berechnet werden. Der relative Abstand $J_{H,D} - J_{0,H+D}$ der nach Formel (1) berechneten Kurve (welche der Kurve I, Fig. 3 entspricht) von der Kurve, welche die Abhängigkeit zwischen $J_{0,H+D}$ und D darstellt und der Kurve II, Fig. 3 entspricht, ist gleich der Meßfehlergrenze von 2 Proz. der Größe $J_{H,D}$ für $D = 50$, während die experimentellen Kurven I und II, Fig. 3 innerhalb 2 Proz. von $D = 70$ ab zusammenfallen. Was den regulären Teil der Bleiabsorptionskurve ($D > 70$) anbetrifft, so ist der Vergleich der Intensitäten in den entsprechenden Punkten der Blei- und Wasserabsorptionskurven bei $D > 70$ von Interesse. Für $D = 210$ ist nach Kurve I, Fig. 3 $J = 66$, während wir im Schwarzen Meer in der entsprechenden Tiefe $\frac{210}{1{,}41} = 1{,}5$ m $J = 75$ erhielten ***, woraus bei Berücksichtigung

* N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. **105**, 507, 1924.

** Weil $\frac{1}{J_{H,D}}\frac{dJ_{H,D}}{dD} = \mu\,\frac{Ei(-\mu_1 H - \mu D)}{\Phi(\mu_1 H + \mu D)}$ ist, wenn $J_{H,D} = {}^1\!/_2\, J_{0,0}\,\Phi[\mu_1 H + \mu D]$ angenommen wird (s. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität 1927, S. 626).

*** ZS. f. Phys. **44**, 369, 1927.

der 13 Proz. Abschirmung bei den Bleimessungen* folgt, daß außerhalb der Übergangsschicht die durch die Höhenstrahlung im Elektroskop erregte Stromstärke bei Bleimessungen nur $\frac{1{,}13\,(66-44)}{75-44} = 0{,}80 \pm 0{,}03$ der im Wasser bei derselben Intensität der primären Höhenstrahlung gemessenen Stromstärke beträgt. Auch diese scheinbare Schwächung der Intensität der Höhenstrahlung bei Bleimessungen ist eine unmittelbare Folge der Formel (1). Bei Bleimessungen ist $J - 44 = J_{H,D}$, bei Wassermessungen dagegen $J - 44 = J_{H+D,O}$ und das Verhältnis $\frac{J_{H,D}}{J_{H+D,O}}$ wird für $D > 50$ gleich $0{,}72 \pm 0{,}01$ berechnet. Also sind bei Benutzung der einzigen Konstante $\lambda_2 = 0{,}017$ Å, die auf Grund der hier gemachten Voraussetzungen berechneten Werte der drei wichtigsten Eigenschaften der Bleiabsorptionskurve I, Fig. 3 von derselben Größenordnung wie die von uns beobachteten. Eine analoge Betrachtung der Kurve II, Fig. 6 ist noch komplizierter und kann nichts wesentlich Neues ergeben.

Daß die von uns angegebene Meßgenauigkeit nicht viel von der Versuchsgenauigkeit abweicht, ist aus dem Abstande jener Punkte der Kurve I, Fig. 3 zu ersehen, die mehr als einmal erhalten sind, wenn der Punkt 67,3, welcher durch Instrumentfehler zu erklären ist, außer acht gelassen wird. Bei der Zeichnung der Kurven wurden, wie erwähnt, die (in den letzten Spalten der Tabellen angeführten) Korrekturen auf Grund unserer früheren Arbeiten eingeführt. Bei der Reduktion auf normalen Barometerstand wurde der von uns erhaltene Wert $-0{,}7$ Proz./mm Hg gebraucht. Die meisten Punkte fügen sich nach dieser Reduktion besser in eine einzige Kurve ein. Der frühere Wert $-1{,}35$ Proz./mm Hg von Steinke** würde dagegen eine merkliche Streuung der Punkte hervorrufen, trotzdem Kolhörster*** die von uns erhaltene Zahl $-0{,}7$ Proz./mm Hg für die ungenauere hält. Der Wert $-0{,}78$ Proz./mm Hg, welchen Steinke**** vor kurzem gefunden hat, stimmt schon mit dem unserigen viel besser überein. Die Einführung der Korrektur auf die abschirmende Wirkung der Gebäude der Akkumulatorenfabrik auf Grund unserer Richtungsversuche war ebenso notwendig, denn ohne diese Korrektur würden die Punkte „H_2O auf Pb" nicht auf

* Siehe die Beschreibung der Korrekturen zu den Messungen „H_2O auf Pb".
** ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.
*** Ebenda **44**, 754, 1927.
**** Ebenda **48**, 647, 1928.

der Kurve I, Fig. 3 liegen. Unsere Resultate stimmen im wesentlichen mit denen der übrigen Forscher überein. Daß der steile Abfall der Absorptionskurve bei geringer Bleistärke nicht durch radioaktive Strahlen hervorgerufen wird, steht im Einklang mit den Resultaten von Büttner, welcher im Luftballon in Höhen bis 7000 m mindestens ebenso steile Abfälle beobachtete. Die Ergebnisse der hier beschriebenen Versuche ermöglichen die von Millikan gestellte Frage nach der Natur der am stärksten wirksamen Streustrahlen zugunsten seiner früheren Annahme (γ-Strahlen) zu entscheiden. Die Resultate unserer Untersuchungen zeigen, daß der Gebrauch von geringer Bleistärke zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung ungeeignet ist, und erklären die großen Absorptionskoeffizienten, die von Büttner und Steinke erhalten sind. Auch der ganze Verlauf unserer Absorptionskurve ist dem von Steinke mit Blei erhaltenen ähnlich. Mit den Überlegungen von Hoffmann über die Existenz einer „Übergangszone" an der Grenze zwischen Luft oder Wasser und Blei stimmen unsere Resultate ebenso überein.

Auf Grund unserer Versuche haben wir die Gültigkeit der Formel*

$$\mu = \varrho \frac{N}{A} Z \mu_e = \varrho \frac{Z}{A} \text{ konst.}$$

nur für Wasser und Blei festgestellt. Man kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß diese Formel auch für alle bekannten Elemente gültig ist. Auch in der Übergangsschicht muß sie für die Primärstrahlen richtig bleiben. Was die sekundären Strahlen der Höhenstrahlung betrifft, so haben wir eigentlich nur ihre Existenz bewiesen. Welchen Einfluß die Streustrahlen auf die Genauigkeit der Absorptionsmessungen und Richtungsmessungen haben, ist noch unklar. Die Untersuchung der Absorption der Höhenstrahlung in den Übergangsschichten von verschiedenen Stoffen kann uns näheres über die Grenzen der Wellenlängen der gestreuten Strahlen sagen. Die Übereinstimmung zwischen der erhaltenen effektiven Wellenlänge der Streustrahlen (0,017 Å) und der effektiven Wellenlänge der γ-Strahlen des RaC (0,0171 Å)** erscheint uns nicht von großer Bedeutung, da der steile Abfall der Absorptionskurve im wesentlichen nur von der wahren Absorption (Photoeffekt) der Streustrahlen abhängt, wie aus dem Vergleich des effektiven Absorptionskoeffizienten der Streustrahlen ($56 \cdot 10^{-3}$) mit dem aus dem steilen

* N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 507, 1924; N. Ahmad and E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 8, 1924.

** A. H. Compton, *X*-Rays and Electrons 1928, S. 392, Tabelle II.

Abfall erhaltenen Schwächungskoeffizienten ($9{,}2 \cdot 10^{-3}$) zu ersehen ist. Was die Wellenlänge der Höhenstrahlung selbst betrifft, so zeigen unsere Versuche, daß sie nach denselben Gesetzen, wie für die γ-Strahlen berechnet werden kann, wobei das zweite Glied τ der rechten Seite der Absorptionsformel $\mu = \sigma + \tau$, wo σ der Streukoeffizient und τ der Koeffizient der wahren Absorption sind, auch für Blei verschwindet. Es ist aber für eine solche Rechnung die Kenntnis der wirklichen Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge erforderlich. Bekanntlich sind für diese Abhängigkeit mehrere Formeln angegeben, die alle für weiche Strahlen übereinstimmen. Dirac* zeigte aber, daß die Prüfung der verschiedenen Formeln indirekt auch bei Versuchen mit Röntgenstrahlen durch Bestimmung des Winkels maximaler Polarisation der Sekundärstrahlen geschehen kann. Dieser Winkel ist in allerletzter Zeit von Bearden und Barrett gemessen und ergab sich in Übereinstimmung mit dem aus der Diracschen Theorie berechneten**. Setzen wir deshalb nach Dirac*:

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\mathrm{Pb}} = 6{,}64 \cdot 10^{-25} N \left(\frac{Z}{A}\right)_{\mathrm{Pb}} \frac{3}{4} \frac{1+\alpha}{\alpha^3} \left\{ 2\alpha \frac{1+\alpha}{1+2\alpha} - \ln(1+2\alpha) \right\} \mathrm{cm}^{-1},$$

wo $\alpha = \dfrac{0{,}0242}{\lambda}$ ist, wenn λ in Å ausgedrückt wird, so berechnet man aus unserem Wert $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\mathrm{Pb}} = \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{\mathrm{Pb}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ die Wellenlänge der Höhenstrahlung zu $\lambda = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ Å, also nur als den zehnten Teil derjenigen der härtesten γ-Strahlen ($\lambda = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ Å)***.

Dem technischen Leiter der Akkumulatorenfabrik Herrn Dipl.-Ing. Eduard Kyber möchten wir hier für sein Entgegenkommen beim Aufbau der Versuchsanordnungen unseren innigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Radiuminstitut, 31. Mai 1928.

---

* Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 405, 1926, siehe S. 423.

** A. H. Compton, *X*-Rays and Electrons 1928, S. 310 (beobachtet 90 ± 1^0; berechnet nach Dirac 90^0, nach Jauncey und nach Compton 83^0).

*** D. H. Black, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 166, 1925.

Über den Virialsatz in der Wellenmechanik.

Von **B. N. Finkelstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Es wird eine Beziehung abgeleitet, die als wellenmechanisches Analogon des klassischen Virialsatzes betrachtet werden kann.

Zweck der vorliegenden Notiz ist eine Beziehung abzuleiten, die als wellenmechanisches Analogon des bekannten Virialsatzes der klassischen Dynamik angesehen werden kann.

Wir beschränken uns auf den Fall, daß das betrachtete System sich unter dem Einfluß zeitunabhängiger Kräfte befindet, schreiben also die Schrödingergleichung in der folgenden Form

$$\Delta \psi_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E_n - U)\psi_n = 0 \tag{1}$$

$$\Delta \psi_n^* + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E_n - U)\psi_n^* = 0. \tag{1*}$$

Multipliziert man die beiden Gleichungen mit dem skalaren Produkt $\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,\psi_n^*$ bzw. $\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,\psi_n$ und addiert sie, so ergibt sich nach der Integration über den ganzen Konfigurationsraum

$$J_1 + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E_n J_2 - J_3) = 0, \tag{2}$$

wo

$$J_1 = \int \mathfrak{r}(\Delta\psi_n\,\mathrm{grad}\,\psi_n^* + \Delta\psi_n^*\,\mathrm{grad}\,\psi_n)\,d\tau, \tag{3}$$

$$J_2 = \int \mathfrak{r}(\psi_n\,\mathrm{grad}\,\psi_n^* + \psi_n^*\,\mathrm{grad}\,\psi)\,d\tau = \int \mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,(\psi_n\psi_n^*)\,d\tau, \tag{4}$$

$$J_3 = \int U\mathfrak{r}(\psi_n\,\mathrm{grad}\,\psi_n^* + \psi_n^*\,\mathrm{grad}\,\psi_n)\,d\tau = \int U\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,(\psi_n\psi_n^*)\,d\tau \tag{5}$$

ist.

Mit Rücksicht auf die bekannten vektoriellen Formeln

$$\mathrm{div}\,A\mathfrak{B} = A\,\mathrm{div}\,\mathfrak{B} + \mathfrak{B}\,\mathrm{grad}\,A,$$

$$\mathrm{grad}\,(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) = (\mathfrak{A}\nabla)\mathfrak{B} + (\mathfrak{B}\nabla\mathfrak{A}) + \mathfrak{A}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{B} + \mathfrak{B}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{A},$$

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{B}\nabla)\mathfrak{C} = \mathfrak{B}(\mathfrak{A}\nabla)\mathfrak{C} + \mathfrak{B}\mathfrak{A}\times\mathrm{rot}\,\mathfrak{C}$$

erhält man nach elementaren Umformungen und partiellen Integrationen

$$J_1 = -\int \psi_n \Delta\psi_n^*\,d\tau = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E_n - U_{nn}), \tag{3'}$$

$$J_2 = -3, \tag{4'}$$

$$J_3 = -3U_{nn} - (\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,U)_{nn}, \tag{5'}$$

wo

$$U_{nn} = \int U \psi_n \psi_n^* d\tau \quad \text{und} \quad (\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,U)_{nn} = \int (\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,U)\,\psi_n \psi_n^* d\tau$$

ist.

Durch Einsetzen in (2) bekommt man

$$2(E_n - U_{nn}) = (\mathfrak{r}\,\mathrm{grad}\,U)_{nn}. \tag{6}$$

Für den Fall, daß die potentielle Energie U eine homogene Funktion vom Grade λ der Koordinaten ist, reduziert sich die Formel (6) auf

$$2E_n = (\lambda + 2)\,U_{nn}.$$

Es sei noch bemerkt, daß Born, Heisenberg und Jordan* mittels der Matrizenrechnung den Virialsatz in der Quantenmechanik aufgestellt haben. Es scheinen jedoch die eben angedeuteten Betrachtungen nicht überflüssig zu sein, da die genannten Autoren bei ihrer Ableitung den Begriff der kinetischen Energie weitgehend gebraucht haben. Wir haben auf die Heranziehung dieses Begriffes, dessen a priorische Einführung in die Wellenmechanik etwas unkonsequent wäre, völlig verzichtet.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. J. Frenkel für die Anregung zu dieser Arbeit meinen wärmsten Dank sagen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, 24. Mai 1928.

---

* M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, Kap. 2, § 1.

Berichtigung zu meinem Aufsatz. „Über das Streuungsgesetz des freien Gitters“ *.

Von **Aurel Wintner** in Leipzig.

(Eingegangen am 11. Juni 1928.)

In der zitierten Arbeit habe ich gewisse unendliche Differentialsysteme mit Hilfe von Fourierintegralen explizite integriert. Ich habe dabei zunächst das eindimensionale Problem betrachtet und bin sodann zu dem Fall dreidimensionaler Gitter übergegangen. Von Herrn M. Born erfahre ich auf freundliche Weise, daß das Differentialsystem, welches die Schwingungen eines dreidimensionalen Gitters bestimmt, nicht, wie ich irrtümlich angenommen habe, in die von mir betrachtete Klasse von Differentialsystemen gehört. Ich behandle nämlich z. B. im Coulombschen Falle die Matrix

$$a_{p_1-q_1\,p_2-q_2\,p_3-q_3} = \frac{(-1)^{p_1-q_1+p_2-q_2+p_3-q_3}}{((p_1-q_1)^2+(p_2-q_2)^2+(p_3-q_3)^2)^{3/2}}.$$

Dies würde der Annahme entsprechen, daß das Potential $r^{-1} = |\mathfrak{r}|^{-1}$ zweimal nach $|\mathfrak{r}|$ differentiiert wird. Bei der wirklichen Matrix muß man jedoch nicht zweimal nach $|\mathfrak{r}|$, sondern nach je zwei Komponenten von $\mathfrak{r}$ differentiieren. Dieser Umstand verleiht der Matrix einen nicht skalaren Charakter und verhindert dadurch wesentlich die unmittelbare Übertragung der eindimensionalen Betrachtung. Der Ansatz ist also nicht hinreichend allgemein, indem die versehentlich angesetzte Matrizenklasse in die richtige nur in dem eindimensionalen Falle übergeht. Im Raume sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter.

Die Anwendung der Labilitätsbetrachtung (§ 8) auf den Fall eines Gitters ist, wie ebenfalls Herr Prof. Born, dem ich für seine Hinweise meinen besten Dank ausspreche, bemerkt hat, bereits in dem eindimensionalen Falle nicht erlaubt, sofern es sich um ein Gitter handeln soll. Bezeichnet nämlich $\|a_{p-q}\|$ die Matrix des Differentialsystems, so nehme ich an, daß die p-te Ladung auf die q-te keine Wirkung ausübt, sofern $p = q$ ist, woraus $a_{p-p} = a_0 = 0$ und sodann, wie zu erwarten ist, auch die Labilität folgt. Bei einem Gittermodell sind aber die Partikel nicht frei, sondern aneinander quasielastisch gebunden, so daß a_0 sich nicht durch $a_0 = 0$, sondern durch die Forderung bestimmt, daß die Summe aller a_n verschwindet. Hierbei bezeichnet a_n die zweite

* ZS. f. Phys. **48**, 495, 1928.

Abteilung des Potentials an der Stelle n. Nimmt man z. B., um keine nicht erlaubte Konvergenzerleichterungen einzuführen, die Kraft logarithmisch an, so daß in der Ebene das Potential logarithmisch, im Raume aber coulombsch ausfallen möge, so hat man (im binären äquidistanten Falle) $a_n = (-1)^n |n|^{-1}$. Auf einer achsenparallelen isolierten Geraden des Coulombschen Gitters ist $a_n = (-1)^n |n|^{-3}$, usf. Die auf S. 497 angegebene Gestalt der allgemeinen Lösung des zu $\|a_{p-q}\|$ gehörigen Differentialsystems ist freilich von der besonderen Wahl der a_n, also insbesondere von der unzulässigen Annahme $a_0 = 0$ unabhängig.

Zum Schluß möchte ich wiederholt betonen, daß der Umstand, wonach die von Hilbert begründete, von Hellinger und Toeplitz weiterentwickelte Theorie der unendlichen Matrizen die Grundlage der Gitterdynamik bilden muß, seit der Entstehung der letzteren wohlbekannt ist, ja ihre Entstehung nicht unwesentlich erleichtert hat. Eine folgerichtige mathematische Anwendung der erwähnten Theorie auf die Gitterdynamik liegt jedoch bisher nicht vor, da meine Formeln l. c. für zwei- und dreimensionale Gitter nicht in Anspruch genommen werden können (und auch sonst nur dann, wenn sie von der Annahme $a_0 = 0$ unabhängig sind). Die Aufgabe wäre auch hier die explizite Bestimmung der mehrdimensionalen Spektralmatrix.

Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern.

Von **H. Siedentopf** in Jena.

Mit 15 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 12. Juni 1928.)

Die Grundlage der Abbeschen Theorie der optischen Bilderzeugung bildet der Nachweis, daß die Abbildung nicht-selbstleuchtender Objekte gegenüber der Abbildung von Selbstleuchtern eine Sache sui generis ist, weil ihr Bild erst durch die an ihnen entstehende Beugungswirkung zustande kommt.

Neuerdings versucht man diesen Gegensatz zu überbrücken und als Ergebnis finden wir in dem Handbuch der Physik 1927, Bd. XVIII, S. 273 den Satz: „Indessen ist dieser Unterschied tatsächlich nicht so groß“ (Artikel F. Jentzsch). Dieser Artikel Nr. 170 schließt mit dem Satze: „Eine gründliche Behandlung zahlreicher Sonderfälle lieferte neuerdings Berek“.

Besondere Einwände der Kritik an Abbes Theorie setzen an Folgerungen ein, die man aus der Abbeschen Theorie für die Abbildung von Gittern bei Dunkelfeldbeleuchtung ziehen kann. Diese Folgerungen, welche ein gegenüber der Hellfeldbeleuchtung vermindertes Auflösungsvermögen für Gitter ergeben, sind von Abbe selbst nicht gezogen worden, wohl weil zu seiner Zeit die Dunkelfeldbeleuchtung zumeist noch als interessante Spielerei* angesehen wurde.

§ 1. Interferenzen und Auflösungsvermögen. Im Gegensatz zu diesen Folgerungen bemerkt C. Beck**, daß kein Grund vorhanden sei, daß hierbei nicht das volle Auflösungsvermögen des Objektivs erreicht werde, und er behauptet zum Beleg seiner Ansicht, daß man die Querstreifen einer Diatomeen-Art, der Amphipleura pellucida, bei Dunkelfeldbeleuchtung schon mit einem Objektiv von der numerischen Apertur 0,95 bei grünem Licht auflösen könne. Hierauf ist aber folgendes zu erwidern:

Wendet man in einer der Mikroskopie angepaßten Schreibweise*** die bekannte Fraunhofersche Gitterformel

$$d_D = 2\lambda / (a_0 + a_k) \qquad (1)$$

* R. Neuhauss, Lehrbuch der Mikrophotographie, Braunschweig 1898, S. 144.
** C. Beck, The Microscope, London 1924, Bd. II, S. 125.
*** H. Siedentopf, Kolloid-ZS. **37**, 329, 1925.

an, worin λ die Wellenlänge des Lichtes und a_0 und a_k die numerischen Aperturen des Objektivs und der Dunkelfeldbeleuchtung bedeuten, und setzt

$$\lambda = 0{,}475\,\mu, \quad a_0 = 1{,}30 \quad \text{und} \quad a_k = 1{,}43$$

(Leuchtbildkondensor) an, so folgt für die Gitterkonstante d_D des feinsten hiermit bei Dunkelfeld noch auflösbaren Gitters

$$d_D = 0{,}34_8\,\mu.$$

Verwendet man aber bei Hellfeldbeleuchtung dasselbe Objektiv, so folgt aus der bekannten Beziehung $d_H = \lambda / 2\,a_0$ ein Wert

$$d_H = 0{,}18_3\,\mu$$

für das feinste im Hellfeld bei blauem Licht mit einer Ölimmersion von 1,30 Apertur auflösbare Gitter. Die Querstreifung der genannten Diatomee hat eine Gitterkonstante zwischen 0,25 und 0,28 μ. Sie gibt also ein bequemes Mittel zur Prüfung der oben erörterten Frage, weil ihre Gitterkonstante zwischen den nach der Abbeschen Theorie für Hellfeld und Dunkelfeld berechneten Werten liegt. Die Gitterkonstante bei dem zu den folgenden Experimenten verwendeten Exemplar betrug 0,26$_4$ μ. Das Präparat war von der Firma Beck London bezogen worden, in deren Verlag das Werk von Beck erschienen ist.

Die mikrophotographisch festgehaltenen Ergebnisse sind in der Tafel 1 (Fig. 1 bis 10) wiedergegeben. Es ist hierbei sorgfältig darauf geachtet, genau dieselbe Stelle bei Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung photographisch bei gleichem Objektiv von 1,30 numerischer Apertur festzuhalten. Die numerische Apertur des Objektivs wurde vor den Aufnahmen in üblicher Weise gesondert gemessen. Damit keine Veränderung der Vergrößerung durch Tubusverschiebung eintrat, wurden die Aufnahmen mit festem Tubus vermittelst eines angeschraubten photographischen Okulars gemacht und mit gleichem Objektiv, wie oben, im Anschluß daran eine Mikrometerteilung, 1 mm in hundert Teile geteilt, zur Bestimmung der Vergrößerung aufgenommen. Diese Aufnahme ist in Fig. 5 wiedergegeben. Daraus bestimmt sich die Vergrößerung zu 356fach. Als Platten wurden feinkörnige, photomechanische gewählt, die bei dem Licht einer Mikroskopierbogenlampe und eingelegtem grünen Farbglas eine Expositionsdauer von 45 Sekunden bzw. 2 Minuten bei Hell- bzw. Dunkelfeld gaben. Der spektralphotographische Schwerpunkt dieser Anordnung wurde mit der Mikrospektralkammer (Fig. 11) zu 0,475 μ (Fig. 9) bestimmt Danach wurden die Negativplatten mit einem Spezialobjektiv M mit obigem photographischen Okular vergrößert, das mittels Schlitten in ein Stativ eingesetzt war (Fig. 12). Diese nach-

trägliche Vergrößerung von 9,93 fach ergab sich aus dem mitphotographierten Mikrometer (3 mm in 300 Teilen geteilt, Fig. 10). Die Stelle, wo die Mittelrippe der Diatomee den Bruchrand schneidet, wurde so in den Fig. 1 und 2 bei 3531 facher Vergrößerung dargestellt. Wir sehen in Fig. 1, daß die Querstreifung, wie nach der Abbeschen Theorie zu erwarten war, bei Hellfeldbeleuchtung gut aufgelöst wird, wenn man zur Vermeidung von sogenanntem falschen Licht eine Schlitzblende unter dem Kondensor einlegt, die selbst noch so weit abgedeckt ist, daß nur

Fig. 11.

Fig. 12.

ihr einer Rand wirkt (Fig. 13). Die Richtung des Schlitzes ist senkrecht zur Querstreifung zu stellen. Hierdurch wird erreicht, daß mit einseitig schiefer Hellfeldbeleuchtung in dem Intervall von etwa 1,0 bis 1,3 numerischer Apertur beleuchtet wird. Aus dem mitphotographierten Mikrometer ergibt sich die Gitterkonstante der Querstreifung an diesem Exemplar, wie schon erwähnt, zu $0{,}26_4\,\mu$.

Bei Dunkelfeldbeleuchtung entsteht nach Fig. 2 im Gegensatz zu den Behauptungen von Beck keine Auflösung, sondern nur eine Art Randbeugung, die im weißen Licht mehrere Interferenzstreifen umfaßt, deren ungleicher Abstand nichts mit der Gitterkonstante zu tun hat, wie der Vergleich der beiden gleich vergrößerten Fig. 1 und 2 sofort beweist. Es ist anzunehmen, daß Beck das Opfer einer Täuschung geworden ist,

indem er Interferenzstreifen dieser Randbeugung mit der Abbildung der Querstreifen verwechselt hat. Der mittlere Streifenabstand bei der Randbeugung bestimmt sich in diesem Falle zu 0,33 μ (Mittelwert aus drei Intervallen).

Eine derartige Täuschung ist schon früher einmal und auch bei dieser Amphipleura vorgekommen. Wir finden in dem Atlas der Bakterienkunde von Fränkel und Pfeiffer* eine mikrophotographische Aufnahme von Amphipleura pellucida bei Hellfeldbeleuchtung, die mit engen Beleuchtungsbüscheln hergestellt ist. Hier hat die numerische Apertur des Objektivs zwar ausgereicht, die Querstreifung richtig, das heißt

Fig. 13.

richtig abzählbar wiederzugeben, aber die Längsstreifung ist eine Interferenzerscheinung, die trotz ihrer scheinbaren Schärfe in diesem Falle nichts mit der Längsstreifung zutun hat, sondern uns eine solche vortäuscht. Die Streifenabstände der in der Richtung der Längsstreifen (parallel zur Mittelrippe) liegenden Interferenzerscheinung sind deutlich gröber als die der Querstreifung. Es ist aber bekannt, daß die Längsstreifung dieser Diatomee feiner ist als ihre Querstreifung. Diese Figur, die als Musterbild gedacht war, ist demnach eher ein Beispiel für das Gegenteil. Wir geben in Fig. 7 eine Reproduktion des Bildes und stellen daneben Fig. 6, welche die Längsstreifung richtig, also enger als die Querstreifung wiedergibt. Ebenso ist Fig. 8 eine Aufnahme, welche beide Streifungen richtig abzählbar wiedergibt. Sie wurde mit einer Kreuzlochblende bei gleicher Vergrößerung, wie die übrigen, aufgenommen, jedoch mit dem weiteren Unterschied, daß linear polarisiertes Licht in der Weise benutzt wurde, daß vor jedes Loch ein kleiner Nicol angebracht war, deren Polarisationsebene gekreuzt waren**.

Die natürlichen Objekte, wie solche Diatomeen, geben keine Gitter von der Genauigkeit, die man an für physikalische Zwecke bestimmte

---

* C. Fränkel und R. Pfeiffer, Mikrophotographischer Atlas der Bakterienkunde, Berlin 1892, Tafel neben Seite 12.

** Dan M. Stump, An application of polarized light to resolution with the compound microscope. Journ. Roy. Microscop. Soc. 1922, S. 264 und Tafel XIV.

Gitter zu legen gewohnt ist. Man findet viele Störungsstellen in der Ausbildung der Streifen, an denen die erwähnte Randbeugung von neuem einsetzt und deshalb außer am Bruchrand, auch gelegentlich im Innern der Diatomee Strukturen vortäuscht. In ähnlicher Weise wirken Überlagerungen von anderen Schalenteilen. Wir müssen aber die Interferenzen, die als Überlagerungen von 2 Gittern auftreten können, von den durch Randbeugung entstandenen Interferenzen unterscheiden. Man kann sie als sogenannte Moiré-Erscheinung auffassen. Sie haben natürlich mit der Gitterstruktur der Diatomee ebenfalls nichts zu tun.

In Fig. 4 ist eine solche Moiréerscheinung abgebildet (Vergrößerung ebenfalls 3531fach), die durch Übereinanderlagerung von zwei Individuen von Amphipleura entsteht, die sich unter dem Winkel von 35° kreuzen.

Außer den Interferenzen durch Randbeugung und Moiré sind solche durch Störungen mikrophotographiert, die auftreten, wenn fremde Gebilde die Querstreifung überlagern (Fig. 3). Auch sie haben nichts mit einer Auflösung der Querstreifung zu tun.

Das Ergebnis unserer Aufnahmen und Messungen ist eine experimentelle Bestätigung der Folgerung aus der Abbeschen Theorie, die man für Dunkelfeldbeleuchtung ziehen kann, die zeigt, daß das Auflösungsvermögen im Dunkelfeld in der Tat ein geringeres sein muß, wenn man die Abbildung von Gittern betrachtet. Der gegenteilige Befund von Beck läßt sich als Täuschung durch Randbeugung und Moiréerscheinung ungezwungen erklären.

§ 2. Über dissonante Beleuchtung. Einen anderen Angriff gegen die Abbesche Theorie hat M. Berek* unternommen.

Wir wollen uns hier mit dessen Folgerungen nur so weit befassen, als sie das im Titel angegebene Thema betreffen und für Dunkelfeldbeleuchtung spezialisiert sind. Berek** (S. 277) konstruiert sich eine Visibilitätsfunktion, aus deren Werten man erkennen soll, ob man die Abbildungsgesetze für Selbstleuchter oder für Nicht-Selbstleuchter im mikroskopischen Bilde anzuwenden habe. Insbesondere glaubt er schließen zu dürfen, daß die Abbildung wie für Selbstleuchter stattfindet, wenn in der hinteren Brennebene des Mikroskopobjektivs gleiche Helligkeit herrscht. Hiergegen wäre einzuwenden, daß man, um das auch bei Dunkelfeld-

* M. Berek, Betrachtungen zur Darstellung des Abbildungsvorgangs im Mikroskop und zur Frage des Auflösungsvermögens im Hellfeld und Dunkelfeld. ZS. f. wiss. Mikroskop **41**, 1, 1924.

** M. Berek, Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Lehre von der Abbildung im Mikroskop. Sitzungsber. d. naturw. Gesellsch. Marburg, 1926, S. 252.

abbildung zu erreichen, mit weitgeöffneten Büscheln zu beleuchte und den Aperturbereich der Dunkelfeldbeleuchtung so groß machen müßt, daß die Differenz zwischen Maximal- und Minimalapertur mindestens gleich dem doppelten Betrage der Apertur des Objektivs ist, was, wie wir sehen werden, unmöglich ist. Er nennt die Beleuchtung mit weitgeöffneten Büscheln dissonant und gibt an, daß man die Beleuchtung eben „nur dissonant" zu machen braucht, damit die Abbildung nicht mehr nach den Folgerungen der Abbeschen Theorie, die für Nicht-Selbstleuchter aufgestellt ist, stattfindet.

Da das Auflösungsvermögen nur für die starken Objektive von besonderem Interesse ist, erledigt sich diese Erklärung durch die einfache Bemerkung, daß z. B. in dem Falle des oben benutzten Objektivs von 1,3 Apertur die numerische Apertur der Dunkelfeldbeleuchtung „nur" das Intervall von über 1,3 bis 3,9 zu bestreichen hätte, was aber mit den verfügbaren durchsichtigen brechenden Medien nicht realisierbar ist. Außerdem würde die Totalreflexion im Präparat sehr schnell eine Grenze setzen.

Einen anderen Einwand gegen die in § 1 behandelte Behauptung von Beck kann man übrigens aus Bereks eigenen Behauptungen ableiten. Danach wird Abbes Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung Richtigkeit zugesprochen, wenn in der hinteren Brennebene des Mikroskopobjektivs getrennte Beugungsspektren von Gittern vorhanden sind. Das ist der Fall, wenn in der Nähe der Grenze des Auflösungsvermögens die Breite der Beleuchtungsaperturen nur ein Bruchteil der Objektivapertur sein kann. Bei den Experimenten Becks ist aber die Breite der Beleuchtungsapertur höchstens gleich der Differenz von 1,3 oder 1,4 gegen 1,0 oder 1,1, während das von ihm benutzte Objektiv die Apertur 0,95 hatte. Die Breite der Beleuchtungsaperturen war also rund nur etwa $^1/_3$ von der Objektivapertur. In solchem Falle soll aber auch nach Berek die Abbesche Theorie gelten. Damit kommen wir zu dem Schluß, daß wir den Behauptungen Bereks die Beweiskraft absprechen müssen, soweit sie sich auf die Befunde von Beck stützen.

Nun könnte man auch schwache Objektive gemeint haben, deren Apertur unter dem dritten Teil der Maximalapertur der Dunkelfeldbeleuchtung zurückbleibt. Hier kann man in der Tat experimentell erreichen, daß die ganze Brennebene des Objektivs von Licht erfüllt wird. Jedoch auch dann haben wir keine Gleichheit des Auflösungsvermögens im Dunkelfeld mit dem für Hellfeldbeleuchtung geltenden erreicht,

leibt die Folgerung aus der Abbeschen Theorie als zu Recht bestehen.

Wir können das leicht ableiten, wenn wir die Gitterkonstante so wählen, daß sie bei äußerst schiefer Hellfeldbeleuchtung dem Auflösungsvermögen des Objektivs von der Apertur a_0 nach Abbe gerade entspricht. Dann liegen in der hinteren Brennebene eines Objektivs von der Brennweite 1 die Beugungsspektren in der Entfernung $2\,a_0$ auf einem Durchmesser. Wir denken uns einen Dunkelfeldkondensor, dessen Minimalapertur nur sehr wenig größer als a_0 und dessen Maximalapertur nur sehr wenig größer als $3\,a_0$ ist, derart, daß die Differenz der beiden Extremaperturen $2\,a_0$ beträgt (Fig. 14).

Nur in dem Falle, wo die Apertur der Beleuchtung gleich $3\,a_0$ ist, treten zwei Beugungsspektren, nämlich erstes und zweites Seitenspektrum, in das Objektiv ein. Für alle anderen Aperturen der Beleuchtung kann nur ein einziges Beugungsspektrum eintreten; demnach kann keine als Bild des Gitters anzusprechende Interferenz in der Bildebene zustande kommen, weil hierfür mindestens die Mitwirkung von zwei Beugungsspektren erforderlich ist. Zwar wird das ganze Objektiv von abgebeugtem Licht erfüllt, aber trotzdem bleibt das Bild unsichtbar, weil die der Beleuchtungsapertur $3\,a_0$ entsprechende Interferenzerscheinung von den den anderen Aperturen entsprechenden Einzelspektren vollkommen überstrahlt wird. Wir bekommen durch die dissonante Dunkelfeldbeleuchtung nach Berek keine Verbesserung, sondern eine Verschlechterung der Abbildung des Gitters, wovon man sich auch experimentell bei Beleuchtung eines geeignet gewählten Gitters bei geeigneter Abmessung des Bereiches der Dunkelfeldapertur eines achromatischen und aplanatischen Kondensors, dessen Frontlinse passend abgeblendet wird, überzeugen kann.

Fig. 14.

§ 3. Das Dunkelfeldexperiment mit Gonokokken. Aber Berek gibt noch ein zweites Experiment an, das von ihm selbst herrührt* und das die aus der Abbeschen Theorie gezogene Folgerung für Dunkelfeldbeleuchtung widerlegen soll. Leider müssen wir auch dieses Experiment als verfehlt bezeichnen. Da es aber typisch ist für die Fehler,

* M. Berek, Ist die Unterscheidung von selbstleuchtenden und nichtselbstleuchtenden Objekten für die Auswirkung des Abbildungsvorganges wesentlich? Zentralztg. f. Opt. u. Mech. **45**, 143, 1924.

die bei der Beurteilung mikroskopischer Bilder gemacht zu werden pflegen, wird es notwendig, daß wir unseren ablehnenden Standpunkt eingehend begründen.

Es handelt sich um die Frage der Abbildung von Diplokokken bei Dunkelfeldbeleuchtung (Micrococcus gonorrhoeae). Nach Lehmann und Neumann „liegen fast stets zwei, öfters nierenförmige, durch eine oft breite linsenförmige Kittmasse verbundene Organismen aneinander. Ein Paar ist 0,8 bis 1,6 μ lang, 0,6 bis 0,8 breit“ *. Der Zwischenraum wird nach Bumm auf etwa zwei Zehntel der ganzen Länge geschätzt, d. h. 0,16 bis 0,32 μ. Bei Beobachtung dieses Zwischenraumes mit einem Objektiv von der numerischen Apertur 1,15 und Licht von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}62\,\mu$ sollte die Auflösungsgrenze im Dunkelfeld nach der Fraunhoferschen Formel (1) bei 0,50 μ liegen, wenn die obere Grenzapertur des zur Dunkelfeldbeleuchtung verwendeten Kondensors bei 1,33 liegt. Nach unseren Folgerungen aus Abbes Theorie sollte dieser Spalt zwischen den Individuen nicht mehr sichtbar sein. Berek findet aber bei den größeren Individuen noch Auflösung und schließt sofort — auf Versagen der Abbeschen Theorie, wie wir sehen werden, zu Unrecht.

Zunächst könnte man Zweifel äußern, ob es angängig ist, die Fraunhofersche Formel für Gitter auf die Abbildung des Abstandes von nur zwei Elementen zu übertragen. Um uns darüber zu vergewissern, haben wir in folgender Weise das Experiment befragt.

Es wurden mit der Teilmaschine in eine sehr dünne Silberfläche auf Glas etwa 1,5 μ breite Striche in 5 μ Abstand gezogen, und zwar verschiedene Gruppen zu 2 bis 20 Strichen. Dann wurde bei Dunkelfeldbeleuchtung beobachtet und eine mikrometrisch verstellbare Spalteinrichtung (Meßspalt) in der oberen Brennebene des Objektivs betätigt. Das Zuziehen des Spaltes ließ sich an einer Trommel mit Hundertel-Millimeterablesung meßbar verfolgen. Das sechslinsige Beobachtungsobjektiv M von 17,83 mm Brennweite, Eigenvergrößerung achtfach, hatte eine numerische Apertur von 0,2. Ein gleiches wurde zur Beleuchtung verwendet, dessen untere Brennebene mit der zum Einlegen von Mattscheiben, Spalten usw. dienenden Fläche des Diaphragmenträgers zusammenfiel. Hier wurden Blenden eingelegt, die je einen Spalt von verschiedener Breite besaßen. Die Richtung der Spalte wurde parallel zu den Strichen im Präparat ausgerichtet. In der hinteren (oberen) Brenn-

* K. B. Lehmann und R. O. Neumann, Atlas und Grundriß der Bakteriologie, Teil II, 6. Aufl., München 1920, S. 214.

ebene des Beobachtungsobjektivs (Ebene des Meßspaltes) erschien ohne Präparat ein Bild dieses Spaltes. Es konnte durch Bewegen des am Diaphragmenträger befindlichen Triebes nach Belieben und meßbar seitlich verstellt werden, um Dunkelfeldbeleuchtung verschiedener Neigung zu erzielen. Der Bereich dieser Dunkelfeldbeleuchtung konnte durch die Breite der Spaltblenden nach Bedarf gewählt werden. Damit war eine bequem zu handhabende und einfach anzubringende Einrichtung geschaffen, um die Apertur des Beobachtungsobjektivs durch den Meßspalt, dessen Backen ebenfalls parallel zu den Strichen im Präparat ausgerichtet waren, ferner die Apertur der Beleuchtung und ihren Bereich meßbar zu verändern.

Das Experiment hatte folgendes einfache Ergebnis:

Beim Zuziehen des Meßspaltes verschwanden die Zwischenräume bei allen Strichgruppen gleichzeitig. Man darf also in bezug auf das Sichtbarwerden der Zwischenräume dieselbe Beziehung für Gitter von vielen Strichen, wie für solche von nur zwei Strichen anwenden.

Damit wäre die Berechtigung des Vorgehens von Berek sichergestellt, die Fraunhofersche Formel für Gitter auf den Schwerpunktsabstand der Individuen des Diplokokkus zu übertragen. Es folgt aber sofort aus unseren Befunden am Gitter der Amphipleura, daß auch für den Abstand von zwei Strichen die Folgerung aus der Abbeschen Theorie zu Recht bestehen muß und der abweichende Befund von Berek anders erklärt werden muß, als mit der Annahme des Versagens der Abbeschen Theorie der Nicht-Selbstleuchter.

Wir werden unseren Zweifel bei dem schwachen Punkt der Beweisführung von Berek ansetzen, bei der Annahme über den Abstand der Diplokokkenindividuen. Es ist klar, daß die ganze Beweisführung Bereks wertlos wird, wenn dieser Abstand größer ist als angenommen wurde. Zunächst gibt Bumm selbst an *, daß die Breite des Zwischenspaltes „ziemlich ansehnlichen Schwankungen“ unterworfen ist, so daß seine Größenangaben nur als Mittelwerte von ihm angesehen werden. Die zugehörigen Figuren auf Tafel 1 des Buches von Bumm geben, wie die Wiedergabe in Fig. 15 zeigt, ganz verschiedene Verhältnisse wieder, indem die Breite des Zwischenspaltes hiernach zwischen $\frac{1}{7}$ und 0,4 der Gesamtlänge schwankt. Nur als Mittelwert gibt Bumm zwei Zehntel an.

* E. Bumm, Der Mikroorganismus der gonorrhöischen Schleimhauterkrankungen „Gonokokkus-Neisser“, Wiesbaden 1887, S. 34 und 35.

Zweitens liegen der Annahme keine Messungen im Sinne des Physikers zugrunde, sondern Schätzungen von Bumm. Diese Schätzungen sind aber am gesehenen Bilde vorgenommen. Bekanntlich ist aber die Breite des gesehenen Bildes bei so kleinen Elementen, die Bruchteile der Wellenlänge betragen, schon aus Gründen des Kontrastes nicht gleich dem wahren Abstand der Objekte. Diese erhebliche Fehlerquelle ist von Berek nicht diskutiert.

Und schließlich müssen wir der Annahme, daß die Schätzungen von Bumm wahren Abständen entsprechen, aus beugungstheoretischen Gründen

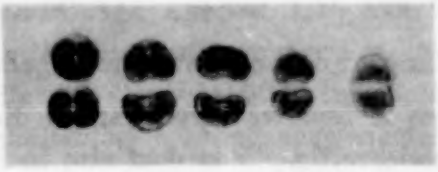


Fig. 15.

widersprechen. Denn da die Breite des Zwischenspaltes nahe der Grenze des Auflösungsvermögens liegt, ist sein Bild als Interferenzerscheinung keine ähnliche Abbildung des Zwischenraumes.

Man übersieht leicht, daß diese Korrektionen von der Größenordnung des geschätzten kleinen Abstandes werden können. Unsere Erkläruug des Befundes von Berek läuft also darauf hinaus, daß der Abstand der Individuen des Diplokokkus an den Exemplaren, die bei Dunkelfeldbeleuchtung den dunklen Zwischenraum zeigten, größer war, als von Berek nach den Schätzungen von Bumm angenommen wurde.

Vom Standpunkt des Physikers erscheint es aber angemessen, derartige Messungen und Beobachtungen an besser zu definierenden Objekten vorzunehmen, wie an solchen Diplokokken. Wir haben deshalb die Beobachtung an unserer oben beschriebenen Silberplatte wiederholt, und zwar an der Gruppe von 2 Strichen von je 1,5 μ Breite und 5 μ Abstand ihrer Mitten. Macht man hier in der angegebenen Weise Dunkelfeldbeleuchtung und verengt allmählich den Meßspalt im Objektiv, so findet man Übereinstimmung mit den aus der Abbeschen Theorie gezogenen Folgerungen.

Freilich verleitet die Bezeichnung Auflösungsvermögen gerade bei bakteriologischen Beobachtungen oft zu Mißverständnissen. Gemeint ist damit nur die Abzählbarkeit der Elemente, niemals z. B. bei dem Doppelspalt ähnlichen Objekten außerdem noch das Verhältnis der Breite der Komponenten, von Steg und Spalt. Damit auch diese richtig wiedergegeben werden, müßte je nach den Anforderungen, die man an die

Genauigkeit der Angabe des Verhältnisses von Steg- und Spaltbreite stellt, die notwendige Apertur gesteigert werden.

Der Physiker muß warnen, aus den zahlreichen Messungen der Bakteriologen direkt auf die wahren Größen der Mikroben zu schließen; soweit die Aussage über die bloße Abzählbarkeit hinausgeht, ist selbstverständlich Vorsicht geboten.

§ 4. Ein optischer Differenzsatz. Wir haben im vorstehenden einige Fehler in den erwähnten Angriffen gegen die Abbesche Theorie aufgedeckt. Doch wird dies nicht genügen, da noch ein anderes Argument* vorgebracht wird, das sich auf einen optischen Äquivalenzsatz stützt, womit wir uns deshalb im folgenden beschäftigen müssen.

Zur Theorie der optischen Abbildung hat M. von Laue** einen Äquivalenzsatz veröffentlicht, der aussagt, daß die Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern und von Selbstleuchtern komplementär ist, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, vor allem allseitige Beleuchtung (Hohlraumstrahlung) statt hat. Man kann zu dieser Aussage eine zusätzliche Bemerkung machen, die geeignet erscheint, die Auslegung dieses Satzes zu unterstützen. Die Abbildung eines Nicht-Selbstleuchters wäre nämlich nur dann einheitlich, falls man ein Objektiv benutzen könnte, das eine Öffnung hätte, die einen Raumwinkel von 4π aufzunehmen vermag. Aber bei allen üblichen Objektiven ist dieser Winkel begrenzt und viel kleiner, und dadurch kommt ein wichtiger Umstand hinzu, der uns veranlaßt, für diesen Fall einen einfachen und ganz allgemeinen Zusatz auszusprechen.

Denn es wird der Nicht-Selbstleuchter nur durch denjenigen Bereich der angenommenen Hohlraumstrahlung, der der Öffnung des Objektivs entspricht, im Hellfeld, dagegen von den nicht entsprechenden Bereichen nur durch gebeugtes Licht ohne Mitwirkung der beleuchtenden Strahlen, also im Dunkelfeld abgebildet. Wir haben demnach keine einheitliche Abbildung des Nicht-Selbstleuchters mehr, sondern 2 Abbildungen gleichzeitig. Bezeichnen wir die Abbildung des Nicht-Selbstleuchters mit N, dann können wir seine Abbildung zusammensetzen aus:

$$N = N_H + N_D,$$

---

* F. Jentzsch, Handbuch der mikrobiologischen Technik von Kraus und Uhlenhuth, Berlin, Verlag Urban & Schwarzenberg, Bd. I, erste Hälfte, S. 50, 1923. „Aber erst ganz neuerdings ist von M. von Laue gezeigt worden, daß ein früher von vielen Seiten vermuteter Unterschied zwischen der Abbildung selbstleuchtender und nicht-selbstleuchtender Objekte überhaupt nicht besteht, so daß also die Helmholtzsche Ableitung allgemein gültig ist."

** M. von Laue, Zur Theorie der optischen Abbildung. Ann. d. Phys. **43**, 165—168, 1914.

worin N_H die Hellfeld- und N_D die Dunkelfeldabbildung des Nicht-Selbstleuchters bezeichnet. Das Glied N_D würde Null werden, wenn unsere Objektivöffnung einem Winkelraum von 360° entsprechen könnte, oder es würde verschwinden, wenn das Objekt keine Beugung des Lichtes veranlaßt. Solange aber N_D von Null verschieden ist, besteht auch ein Unterschied zwischen N und N_H, der uns verhindert, bei der Übertragung des Äquivalenzsatzes auf den Fall der Objektive mit irgendwie begrenzter Öffnung beide gleich zu setzen.

Wie M. von Laue gezeigt hat, ist der Vorgang der Abbeugung im allgemeinen irreversibel. Nur in dem Einzelfall eines unendlich ausgedehnten Gitters und allseitiger Beleuchtung kann der Vorgang als reversibel aufgefaßt werden. In unserem Falle der Hohlraumstrahlung, der Anwendung eines Objektivs von begrenzter Öffnung und endlicher Objekte, in der Mikroskopie sogar sehr kleiner Objekte, verschwindet aus ihr durch die Dunkelfeldabbildung ein Teil des abgebeugten Lichtes, den wir durch keine Konstruktion nach Art eines Gaußschen Okulars dem Hohlraum als Beleuchtung wieder so zuführen können, daß die ursprüngliche, gleichförmige Strahlung wieder hergestellt wird.

Wenn also das Objekt Licht abbeugt und wenn kein Objektiv mit unbeschränkter Öffnung verwendet werden kann, ziehen wir für die Auslegung der praktisch zu verwirklichenden Bilder, die in der Regel entweder nur im Hellfeld oder nur im Dunkelfeld erzeugt werden, den Schluß, daß eine Abweichung von einer komplementären Beziehung zwischen der Abbildung als Selbstleuchter und der Hellfeldabbildung als Nicht-Selbstleuchter vorhanden sein muß, denn beide unterscheiden sich vom Komplementären um das Dunkelfeldbild. Die endliche Öffnung der Objektive ist hiernach die Ursache, weshalb aus dem Äquivalenzsatz ein Differenzsatz wird.

Der Sonderfall des Äquivalenzsatzes von Mandelstam* wird durch diese zusätzliche Bemerkung nicht beeinflußt, weil Mandelstam ausdrücklich eine gegen die Wellenlänge grobe Struktur des Objekts voraussetzt, womit der Einfluß der Beugung entfällt, also N_D verschwindet und N mit N_H gleich gesetzt werden kann.

Wäre dagegen die von Jentzsch (l. c.) gezogene Folgerung richtig, dann müßte die berühmte Abbesche Theorie der mikroskopischen Abbildung verfehlt sein. Die Folgerung von Jentzsch steht aber im

* L. Mandelstam, Zur Abbeschen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung. Ann. d. Phys. **35**, 881, 1911.

klaren Widerspruch mit unserem optischen Differenzsatz, der sich als wertvolle Stütze der Abbeschen Theorie erweist.

Zusammenfassung. Es wurde eine neue Deutung der mikroskopischen Dunkelfeldexperimente mit Amphipleura und mit Gonokokken angegeben. Die Schlußfolgerungen, die aus den Experimenten auf ein Versagen der Abbeschen Theorie gezogen waren, werden infolgedessen abgelehnt. Nur die Abbesche Theorie der Nicht-Selbstleuchter-Abbildung wird den beobachteten Erscheinungen gerecht. Auch weitgeöffnete Beleuchtungsbüschel bedingen noch keine Abbildung wie Selbstleuchter. Der von Abbe aufgestellte Unterschied bleibt bestehen und wird im besonderen durch einen optischen Differenzsatz gestützt, der sich bei Anwendung auf Objektive mit begrenzter Öffnung aus dem Äquivalenzsatz ergibt.

Jena, Pfingsten 1928.

Über Strahlungsschwankungen nach der Lichtquantenstatistik.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Nach einer allgemeinen Erörterung über die verschiedenen Möglichkeiten zur Berechnung der Schwankungen der in einem kleinen Teilvolumen eines Hohlraumes enthaltenen Strahlung werden die in einer früheren Arbeit des Verfassers entwickelten, auf der Boseschen Statistik beruhenden Formeln auf die Schwankungen eines „Lichtquantengases" angewendet. Es gelingt so, die Schwankungen der Lichtquantenzahl und der Strahlungsenergie sowohl für einen schmalen Frequenzbereich als auch für das gesamte Spektrum bei beliebiger spektraler Zusammensetzung der Hohlraumstrahlung zu berechnen. Als Spezialfälle ergeben sich die Schwankungserscheinungen für die Plancksche Strahlung und insbesondere die Einsteinschen Formeln. Zum Schlusse werden noch die Temperatur- und die Druckschwankung der Strahlung berechnet.

§ 1. Die Frage nach der Größe der spontanen Schwankungen der Strahlungsenergie in einem kleinen Teilvolumen eines mit schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraumes, ist zum ersten Male von Einstein* behandelt worden. Die Berechnung gelingt ihm, indem er zunächst mit Hilfe des Boltzmannschen Entropiesatzes eine für jedes thermisch-statistische System gültige Formel für die zeitlichen Schwankungen des Energieinhaltes eines Teilsystems ableitet. Sie lautet

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{kT^2}{\bar{E}^2}\frac{d\bar{E}}{dT}, \tag{1}$$

worin $\overline{\delta_E^2}$ das mittlere relative Schwankungsquadrat der Energie, $\bar{E}$ ihren Mittelwert und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Setzt man hierin speziell für $\bar{E}$ gemäß dem Planckschen Gesetz die Energie desjenigen Teiles der in einem Volumen v enthaltenen Hohlraumstrahlung ein, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt, nämlich

$$\bar{E}(\nu) = \frac{8\pi v h \nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}d\nu, \tag{2}$$

dann erhält man für die Schwankung von $\bar{E}(\nu)$ die Formel

$$\overline{\delta_E^2}(\nu) = \frac{h\nu}{\bar{E}}\left(1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right), \tag{3}$$

* A. Einstein, Congrès Solvay, 1912.

die von Einstein mit Benutzung von (2) in der Form

$$\overline{\delta_E^2}(\nu) = \frac{h\nu}{\overline{E}} + \frac{c^3}{8\pi\nu\nu^2 d\nu} \tag{4}$$

geschrieben wird.

Da der zweite Term von (4) nach Lorentz* die „Interferenzschwankungen" der Strahlung mißt, wenn man diese nach der gewöhnlichen klassischen Wellentheorie rechnet, und da ferner der erste Term allein die Schwankungen der Strahlung dann messen würde, wenn man sich dieselbe aus voneinander unabhängigen Lichtquanten von der Größe h zusammengesetzt denkt, beweist nach Einstein** das Bestehen der Gleichung (4), daß die Strahlung aus den erwähnten Lichtquanten besteht und daß denselben überdies ein Wellencharakter zugeschrieben werden muß. Dies kann man sich z. B. so vorstellen, daß die Amplitude der klassischen elektromagnetischen Welle nicht direkt mit ihrer Energie verknüpft ist, wie es die Maxwellsche Theorie behauptet, daß vielmehr die klassisch berechnete Energiedichte bloß eine Wahrscheinlichkeitsfunktion für die Lagen der diskreten, mit Energie behafteten Lichtquanten darstellt, eine Vorstellung, auf Grund derer man nach Bothe*** unmittelbar zur Formel (4) geführt wird.

Dennoch wäre es verfehlt, aus (4) auf eine bestimmte Struktur der Strahlung zu schließen, da ja (4) aus (1) und (2) abgeleitet ist und daher offenbar mit jedem Strahlungsmechanismus im Einklang sein muß, der mit dem Boltzmannschen Theorem und mit der Planckschen Formel nicht im Widerspruch steht. Nun ist es bekannt, daß man von ganz verschiedenen Gesichtspunkten aus zur Planckschen Formel kommen kann, nämlich auf Grund der Lichtquantenvorstellung mit Hilfe der Bothe-schen**** Mehrfachquanten oder der Boseschen† Statistik, auf Grund der Wellenvorstellung mit Hilfe der Quantelung der Hohlraumstrahlung nach Jeans-Debye†† und schließlich auf Grund der Vorstellung vom Strahlungsgleichgewicht zwischen Materie und Strahlung mit Hilfe der Einsteinschen††† Elementargesetze der Emission und Absorption. In der Tat gelang es Bothe**** auf Grund der Vorstellung der Mehrfach-

---

* H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique 1916, Note 9.

** A. Einstein, l. c.

*** W. Bothe, ZS. f. Phys. **41**, 345, 1927.

**** Derselbe, ebenda **20**, 145, 1923.

† S. N. Bose, ebenda **26**, 178, 1924.

†† P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.

††† A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

quanten und Einstein* mittels der Boseschen Statistik die Formel (4) abzuleiten. Ferner wurde von Born, Heisenberg und Jordan** gezeigt, daß man zur Formel (4) durch die Berechnung der Interferenzschwankungen nach der Quantenmechanik gelangt, während die klassisch-kinematische Berechnung auch der gequantelten Hohlraumstrahlung nach den Untersuchungen von Ornstein und Zernike*** und von Ehrenfest**** nur zum zweiten Term von (4) führt, was, wie Ehrenfest bemerkt, darauf zurückzuführen ist, daß die gequantelte Hohlraumstrahlung nicht den Satz von der Additivität der Entropie und daher auch nicht das Boltzmannsche Theorem erfüllt. Schließlich gelang es Ornstein und Zernike*** und Smekal† durch die Betrachtung der Einsteinschen Wechselwirkungsprozesse und Bothe†† durch eine Modifikation derselben im Sinne der Laueschen††† Vorstellung der Elementarbündel wiederum zu (4) zu gelangen.

Man sieht also, daß wirklich die Formel (4) keinen Anhalt für die Bestimmung des wahren Mechanismus der Strahlung gewährt und daß sie ebensogut durch Korpuskular- wie durch Wellenvorstellungen und auch durch Verknüpfung beider gewonnen werden kann. Dies erscheint auch naturgemäß, wenn wir uns auf den Standpunkt stellen, daß diese beiden Vorstellungen bloß verschiedene Arten der Beschreibung eines und desselben Geschehens sind. Jede der zu der Formel (4) führenden konkreten Vorstellungen über den Strahlungsmechanismus kann daher als Bild desselben zugrunde gelegt und weitere Überlegungen mit ihm als Hilfsmittel angestellt werden, wobei man sich in der Wahl desselben ja nach dem Ziel der Überlegung von Zweckmäßigkeitsprinzipien in bezug auf die Einfachheit der Rechnung leiten lassen wird.

Da die Berechnung der Schwankungseigenschaften auf Grundlage der Korpuskularvorstellung mit Benutzung der Boseschen Statistik besonders einfach und durchsichtig ist, wie der Verfasser vor kurzem allgemein für beliebige, dieser Statistik unterworfene Systeme zeigen konnte††††, liegt es nahe, die daselbst abgeleiteten allgemeinen Formeln auch auf die Strahlung zu übertragen und so in Ergänzung und Ver-

* A. Einstein, Berl. Ber. 1925, S 3.
** M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.
*** L. S. Ornstein und F. Zernike, Versl. Amsterdam **28**, 281, 1919.
**** P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.
† A. Smekal, ZS. f. Phys. **37**, 319, 1926.
†† W. Bothe, ebenda **41**, 345, 1927.
††† M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.
†††† R. Fürth, ZS. f. Phys. **48**, 323, 1928.

allgemeinerung von (4) die Schwankungseigenschaften der Strahlung mittels der Boseschen Lichtquantenstatistik zu entwickeln.

§ 2. Wir legen den folgenden Betrachtungen eine Strahlung von beliebiger spektraler Zusammensetzung zugrunde, die in einem materiefreien Hohlraum mit spiegelnden Wänden eingeschlossen sein möge. Sind diese Wände starr, dann kann sich eine solche Strahlung bekanntlich stationär erhalten. Im Sinne der Lichtquantenstatistik denken wir uns den sechsdimensionalen Phasenraum des einzelnen Lichtquantums in Zellen von der Größe h^3 eingeteilt und diese Zellen nach steigender Energie numeriert. Die Anzahl der Lichtquanten in der i-ten Zelle sei n_i und ihre Energie ε_i. Der stationäre Zustand ist dann durch die Angabe der Mittelwerte $\bar{n}_i$ der Zahlen n_i bestimmt. Die Frequenz der Lichtquanten bestimmt sich aus der Relation

$$\varepsilon_i = h\nu_i. \tag{5}$$

Vermöge dieser Relation wird dem unendlich schmalen Spektralbereich der Strahlung zwischen ν und $\nu + d\nu$ eine Anzahl $Z(\nu)\,d\nu$ von Zellen zugeordnet, für die sich nach bekanntem Vorgange berechnen läßt:

$$Z(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi v \nu^2}{c^3}\,d\nu, \tag{6}$$

eine Formel, die unabhängig von der spektralen Zusammensetzung der Strahlung gelten muß. Ebenso wird vermöge von (5) die Größe $\bar{n}_i$ eine Funktion $\bar{n}_i(\nu)$ von ν. Durch $Z(\nu)$ und $\bar{n}_i(\nu)$ wird die spektrale Energieverteilung $\overline{E}(\nu)$ pro Volumen v des Hohlraumes definiert gemäß

$$\overline{E}(\nu) = \bar{n}_i(\nu)\,Z(\nu)\,d\nu\,.\,h\nu, \tag{7}$$

während die zu $\overline{E}(\nu)$ gehörige Anzahl der Lichtquanten durch

$$\bar{n}(\nu) = \bar{n}_i(\nu)\,Z(\nu)\,d\nu \tag{8}$$

gegeben ist.

Um nun die relativen Schwankungsquadrate dieser beiden Größen zu finden, benutzen wir die in der zitierten früheren Arbeit abgeleiteten allgemeinen Formeln*, wobei wir entsprechend dem Umstande, daß wir hier die Bosesche Statistik verwenden müssen, in beiden Formeln die oberen Vorzeichen zu setzen haben. Sie lauten dann

$$\overline{\delta_n^2} = \frac{1}{\bar{n}}\left(1 + \frac{\sum_i \bar{n}_i^2}{\sum_i \bar{n}_i}\right), \tag{9}$$

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{1}{\overline{E}^2}\left(\sum_i \varepsilon_i^2\,\bar{n}_i + \sum_i \varepsilon_i^2\,\bar{n}_i^2\right). \tag{10}$$

* R. Fürth, l. c., Formeln (16) und (27).

Mit Benutzung von (8) erhalten wir aus (9)

$$\overline{\delta_n^2}(\nu) = \frac{1}{\bar{n}(\nu)}\left(1 + \frac{\bar{n}_i^2}{\bar{n}_i}\frac{Z(\nu)\,d\nu}{Z(\nu)\,d\nu}\right) = \frac{1}{\bar{n}(\nu)}\left(1 + \bar{n}_i(\nu)\right). \tag{11}$$

Bei gegenseitiger Unabhängigkeit der Lichtquanten müßte offenbar

$$\overline{\delta_n^2}(\nu) = \frac{1}{\bar{n}(\nu)}$$

sein; aus (11) folgt daher, daß das Lichtquantengas „entartet" ist, und zwar mit einem „Entartungsfaktor" $1 + \bar{n}_i(\nu)$, der auf eine um so stärkere Entartung schließen läßt, je größer $\bar{n}_i(\nu)$ gegenüber 1 ist.

Für die Energieschwankung folgt aus (7) und (10) mit Benutzung von (5) und (6)

$$\overline{\delta_E^2}(\nu) = \frac{h\nu}{\bar{E}(\nu)}\left(1 + \bar{n}_i(\nu)\right) = \frac{h\nu}{\bar{E}(\nu)} + \frac{1}{Z(\nu)\,d\nu}$$

$$= \frac{h\nu}{\bar{E}(\nu)} + \frac{c^3}{8\pi\nu\nu^2 . d\nu}, \tag{12}$$

also wieder die Einsteinsche Formel (4). Wir sehen also, daß diese nicht nur für die Plancksche Strahlung gilt, aus der sie Einstein abgeleitet hat, sondern allgemein für eine Hohlraumstrahlung von ganz beliebiger spektraler Zusammensetzung. Ferner sieht man aus dem Vergleich von (11) und (12), daß die Energieschwankung gleich der Dichteschwankung der Lichtquanten ist, wenn man sich auf einen engen Spektralbereich beschränkt.

Wir betrachten nun die gesamte in v enthaltene Strahlung, und nennen n die Gesamtzahl der Lichtquanten von allen möglichen Frequenzen und Energien im Volumen v, und E die gesamte Energie. Ihre Mittelwerte nennen wir $\bar{n}$ und $\bar{E}$. Sie bestimmen sich offenbar durch Summation der Ausdrücke (7) und (8) über alle möglichen ν, also

$$\bar{n} = \int_0^\infty \bar{n}_i(\nu)\,Z(\nu)\,d\nu, \tag{13}$$

$$\bar{E} = \int_0^\infty \bar{n}_i(\nu)\,h\nu\,Z(\nu)\,d\nu. \tag{14}$$

Um nun die Schwankungen von n und E: $\overline{\delta_n^2}$ bzw. $\overline{\delta_E^2}$ zu berechnen, können wir wieder die allgemeinen Formeln (9) und (10) benutzen und erhalten

$$\overline{\delta_n^2} = \frac{1}{\bar{n}}\left(1 + \frac{\int_0^\infty \bar{n}_i^2 Z(\nu)\, d\nu}{\int_0^\infty \bar{n}_i Z(\nu)\, d\nu}\right) = \frac{\int_0^\infty \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i) Z(\nu)\, d\nu}{\left(\int_0^\infty \bar{n}_i Z(\nu)\, d\nu\right)^2}, \tag{15}$$

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{1}{\bar{E}^2}\left(\int_0^\infty \bar{n}_i h^2 \nu^2 Z(\nu) d\nu + \int_0^\infty \bar{n}_i^2 h^2 \nu^2 Z(\nu) d\nu\right) = \frac{\int_0^\infty \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i) \nu^2 Z(\nu) d\nu}{\left(\int_0^\infty \bar{n}_i \cdot \nu Z(\nu) d\nu\right)}, \tag{16}$$

die erkennen lassen, daß auch die Gesamtstrahlung sich wie ein entartetes Gas benimmt, wobei der Grad der Entartung durch die spektrale Energieverteilung bestimmt sein wird. Berechnet man aus (15) und (16) die entsprechenden absoluten Schwankungsquadrate, so findet man mit Benutzung von (11) und (12)

$$\bar{n}^2 \overline{\delta_n^2} = \int_0^\infty \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i) Z(\nu)\, d\nu = \sum \bar{n}^2(\nu) \overline{\delta_n^2}(\nu), \tag{17}$$

$$\overline{E}^2 \overline{\delta_E^2} = \int_0^\infty \bar{n}_i (1 + \bar{n}_i) h^2 \nu^2 Z(\nu)\, d\nu = \sum \overline{E}^2(\nu) \overline{\delta_E^2}(\nu). \tag{18}$$

Die absoluten Schwankungsquadrate der Gesamtquantenzahl und Gesamtenergie setzen sich also additiv aus denen für die einzelnen Spektralbestandteile zusammen, was offenbar gleichbedeutend ist mit der Aussage, daß die zu verschiedenen Frequenzen gehörigen Lichtquanten voneinander unabhängig sind.

§ 3. Wir wollen jetzt die abgeleiteten Formeln für die Schwankungen einer beliebigen Hohlraumstrahlung speziell auf die schwarze Strahlung anwenden, die dem Planckschen Gesetz gehorcht. In diesem Falle haben wir in die Formel (7) für $\bar{n}_i(\nu)$ den Wert

$$\bar{n}_i(\nu) = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{19}$$

einzusetzen, der bekanntlich aus der Boseschen Statistik direkt für die Strahlung maximaler Entropie gefolgert werden kann. Durch Einsetzen von (19) in (11) und (12) erhalten wir

$$\overline{\delta_n^2}(\nu) = \overline{\delta_E^2}(\nu) = \frac{1}{\bar{n}(\nu)}\left[1 + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\right] = \frac{1}{\bar{n}(\nu)} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{1}{\bar{n}(\nu)} \cdot \lambda. \tag{20}$$

Der Entartungsfaktor λ wird gleich 1, die Entartung verschwindet also, wenn $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$ oder $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ ist, oder wenn statt des Planckschen das Wiensche Strahlungsgesetz gilt, das ja in der Tat bei gegenseitiger Unabhängigkeit der Lichtquanten herauskommt. Mit kleiner werdendem $\frac{\nu}{T}$ nimmt die Entartung unbegrenzt zu, um schließlich für den Grenzfall $\frac{\nu}{T} \to 0$ unendlich groß zu werden.

Setzen wir ferner (19) in (15) ein, so erhalten wir für die Schwankung der Gesamtzahl der Lichtquanten in einem Volumen v der schwarzen Strahlung nach einfacher Rechnung

$$\overline{\delta_n^2} = \frac{1}{\bar{n}} \frac{2 J_1}{J_2}, \tag{21}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist

$$J_k = \int_0^\infty \frac{x^k}{e^x - 1}\, dx. \tag{22}$$

Durch Entwicklung des Nenners in (22) findet man weiter

$$J_k = k! \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r^{k+1}}. \tag{23}$$

Die Reihen (23) sind konvergent und ihre Summe bekannt, so daß man die J_k für jeden Wert von k berechnen kann. Wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \frac{\pi^2}{6} = 1{,}6449, \qquad J_3 = \frac{\pi^4}{15} = 6{,}4940, \\ J_2 &= 2{,}4041, \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Mit Benutzung der Werte von J_k aus (24) nimmt (21) die Gestalt

$$\overline{\delta_n^2} = \frac{1}{\bar{n}} \cdot 1{,}3684 \tag{25}$$

an. Die „Dispersion" der Verteilung der n ist also „übernormal", wie es die Bosesche Statistik verlangt, oder das Lichtquantengas der gesamten schwarzen Strahlung zeigt, unabhängig von der Temperatur, eine Entartung von etwa 37 %.

Analog findet man für die Energieschwankung der schwarzen Strahlung in v aus (19) und (16)

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{4 k T}{\bar{E}}, \tag{26}$$

eine Formel, die man natürlich auch mit Hilfe von (1) ohne Kenntnis des Planckschen Strahlungsgesetzes gewinnen kann, wenn man bloß die Gültigkeit des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes

$$\overline{E} = \text{konst} \cdot T^4$$

voraussetzt.

Da aus (13) und (14) folgt

$$\overline{E} = \frac{8\pi\nu}{(hc)^3}(kT)^4 \cdot J_3 = kT \cdot \bar{n} \cdot \frac{J_3}{J_2}, \tag{27}$$

so kann man statt (26) auch schreiben

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{1}{\bar{n}} \frac{4 J_2}{J_3}, \tag{28}$$

oder schließlich mit Benutzung von (24)

$$\overline{\delta_E^2} = \frac{1}{\bar{n}} \cdot 1{,}4808. \tag{29}$$

Die Formel (29) ist bis auf den Zahlenfaktor, der die Entartung mißt, identisch mit (25), insbesondere also auch unabhängig von der Temperatur.

Die Differenz der beiden Zahlenfaktoren der Entartung um etwa 11 %, ist darauf zurückzuführen, daß die Energieschwankungen aus zweierlei Ursachen entstehen, deren Wirkungen sich zusammensetzen, nämlich erstens dadurch, daß die Anzahl n der in ν enthaltenen Lichtquanten und damit auch die Energie im Betrag (25) schwankt, und zweitens dadurch, daß bei konstantem n die Lichtquanten in ν sich über die verschiedenen Zellen des Phasenraums verschieden verteilen und dadurch Energieschwankungen hervorrufen. Da den verschiedenen Zellen gemäß (5) verschiedene Frequenzen zukommen, kann man dies auch so ausdrücken, daß die Schwankungen dieser zweiten Art auf Schwankungen der Verteilungsfunktion $\bar{n}_i(\nu)$ um ihren wahrscheinlichsten Wert (19) zurückzuführen sind.

§ 4. Die Formel (26) kann man noch benutzen, um die Schwankungen thermisch-mechanischer Größen zu bestimmen, die Funktionen der Energie allein sind. Nennen wir sie $x(E)$, dann ist ihr relatives Schwankungsquadrat $\overline{\delta_x^2}$ oder $\overline{\delta_E^2}$ berechenbar gemäß

$$\overline{\delta_x^2} = \left(\frac{d \log x}{d \log E}\right)^2 \overline{\delta_E^2}. \tag{30}$$

Ist speziell x von der Gestalt

$$x = a \cdot E^s, \tag{31}$$

worin a und s Konstanten sind, dann wird aus (30)

$$\overline{\delta_x^2} = s^2 \overline{\delta_E^2}. \tag{32}$$

Als erstes Beispiel behandeln wir die Temperaturschwankungen der schwarzen Strahlung. Da T mit E durch ein Gesetz von der Form (31) mit $s = \frac{1}{4}$ zusammenhängt, erhält man aus (32) mit Benutzung von (26) und (27)

$$\overline{\delta_T^2} = \frac{1}{16}\,\overline{\delta_E^2} = \frac{kT}{4\overline{E}} = \frac{15}{32\pi^5}\left(\frac{hc}{k}\right)^3 \frac{1}{T^3 v}. \tag{33}$$

Die Temperaturschwankung ist also, wie unmittelbar plausibel ist, umgekehrt proportional dem Volumen und nimmt mit abnehmender Temperatur sehr rasch zu, um für $T = 0$ unendlich groß zu werden.

Als zweites Beispiel nehmen wir die Schwankungen des Druckes, den die schwarze Strahlung auf die spiegelnden Wände des Hohlraums ausübt. Da der Strahlungsdruck p direkt proportional E ist, wird in (32) $s = i$ und es ergibt sich, daß die Druckschwankung ebenso groß ist, wie die Energieschwankung, also

$$\overline{\delta_p^2} = \overline{\delta_E^2} = \frac{15}{2\pi^5}\left(\frac{hc}{k}\right)\frac{1}{T^3 v}. \tag{34}$$

Sie zeigt also dieselbe Volumen- und Temperaturabhängigkeit, wie die Temperaturschwankung.

Prag, Juni 1928.

Neuere Untersuchungen über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids.

Von **E. Hulthén** in Kopenhagen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Juni 1928.)

§ 1. Das Spektrum wurde unter Benutzung einer Lichtquelle großer Intensität bei hoher Dispersion photographiert. Es treten neue Banden auf, wodurch unsere Kenntnis von dem ^2P—^2S-System an einigen interessanten Punkten vervollständigt wird. Außerdem erscheinen im Gebiet λ 3100 bis 2900 einige nach Rot abschattierte Banden, welche ihrer Struktur nach einem ^2S—^2S-System zugeordnet wurden. Ein isoliertes sehr schwaches Band bei λ 2700 von ähnlicher Struktur stammt wahrscheinlich von einem noch stärker erregten ^2S—^2S-System her. — § 2. Die ^2P—^2S- und ^2S—^2S-Systeme werden eingehend auf Grundlage von Hunds Theorie der Molekelspektra diskutiert. — § 3. Untersuchung der Termkonstanten, Dissoziationsenergie, Störungen usw.

§ 1. Nachdem der Verfasser vor etwa drei Jahren ein empirisch geordnetes Material über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids (Hg H) publiziert hat*, sind interessante Fortschritte zur Deutung der Spektra zweiatomiger Moleküle gemacht worden. Da das Hg H-Spektrum hierbei mehrmals Gegenstand des Interesses gewesen ist, schien es dem Verfasser berechtigt, teilweise von neuen Messungen ausgehend, das Spektrum nochmals zu untersuchen, um so einige dunkle, aber für die Theorie wesentliche Verhältnisse der Bandenstruktur zu beleuchten.

Als Lichtquelle diente ein ähnliches Entladungsrohr aus Quarz wie bei den vorigen Untersuchungen**. Das Rohr wurde mit Hochspannungs-Gleichstrom (3000 Volt, 0,5 A) betrieben. Im Anschluß an Untersuchungen über die Spektra anderer Metallhydride wurden die Emissionsbedingungen dieser näher studiert. Es ergab sich dabei eine auffällige Relation zwischen Molekülgewicht der Metallhydride und dem Wasserstoffdruck in der Lichtquelle. Obwohl unsere Angaben sehr roh sein dürften, zeigen die Spektra deutliche Intensitätsmaxima bei folgenden Wasserstoffdrucken: Hg H: 2 mm; Cd H: 10 mm; Zn H: 20 mm; CaH_2: 40 mm; Mg H: 80 mm.

Das Hg H-Spektrum wurde mit der neugebauten Konkavgitteraufstellung (mit festmontiertem Spalt, Gitter und Kassette) des hiesigen Instituts photographiert. Um Aufnahmen der lichtschwachen Banden im Ultraviolett zu erhalten, wurde die von Runge*** angegebene Methode

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.

** Das Quarzrohr wurde mir bereitwillig von Herrn Prof. J. A. Koch in Lund zur Verfügung gestellt, wofür ich hier meinen besten Dank sage.

*** C. Runge† und R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **45**, 13, 1927.

zur stigmatischen Projektion des Spaltbildes benutzt. Bei sorgfältiger Einjustierung der Linsen zwischen Lichtquelle und Spalt wird die so erreichte Lichtstärke des Spektrographen mit derjenigen der großen Quarzspektrographen (Hilger *E*) vergleichbar. Aufnahmen von einigen Stunden genügen, um das $^2P \rightarrow {}^2S$-System in den beiden ersten Ordnungen des Spektrum (Dispersion: 2,3 bzw. 1,2 Å/mm) überexponiert zu erhalten.

Es treten mehrere neue Banden hervor, welche unsere Kenntnis des $^2P - {}^2S$-Systems vervollständigen. So wurde im langwelligen System ($^2P_{1/2} - {}^2S$) die Bande λ 4552 ($n' = 0$, $n'' = 4$) jetzt ausgemessen und nach unten entwickelten Gesichtspunkten eingeordnet (Tabelle 1). Diese Bande

Tabelle 1. λ 4552 ($n' = 0$, $n'' = 4$).

m	P_1	$P_2 = Q_1$	$Q_2 = R_1$	R_2
0	—	—	21 970,8	21 985,3
1	—	21 964,5	89,3	22 013,7
2	21 962,3	77,0	22 018,0	52,2
3	75,2	99,5	57,4	101,2
4	99,5	22 033,2	107,3	60,8
5	22 034,4	78,3	68,5	232,0
6	81,4	134,9	241,6	314,9

verdient besonderes Interesse, da sie der langwelligen durch die Dissoziation des Moleküls bedingten Konvergenzstelle des Systems entspricht. Vor λ 4552 schließt sich das kontinuierliche Spektrum von HgH an, das an Photographien kleiner Dispersion bis zu Hg λ 4917 zu verfolgen war. Eigentümlicherweise treten in der kontinuierlichen Schwärzung acht bis zehn schwache Linienanhäufungen auf, welche sich in regelmäßiger Weise der Konvergenzstelle λ 4552 anschließen. Der Ursprung dieser Maxima erscheint uns völlig unklar.

Die früher eingeordneten Banden λ 3500 ($n' = 0$, $n'' = 0$) und λ 3274 ($n' = 1$, $n'' = 0$) des kurzwelligen Systems $^2P_{3/2} - {}^2S$ wurden von neuem ausgemessen und analysiert (Tabele 2 u. 3). Es schien notwendig, dies zu tun, um über eine von Ludloff* im Widerspruch zum Verfasser gegebene Deutung der in den Q-Zweigen von λ 3500 auftretenden Störungen entscheiden zu können. Eine Untersuchung aller aus dem gestörten Term $^2P_{3/2}$ ($n = 0$, $m = 10$) emittierten Linien zeigte, daß die von Ludloff gegebene Deutung, wonach die Störung aus einer einfachen Termverschiebung (nicht Termaufspaltung) stammt, diejenige ist, welche den Beobachtungen am besten entspricht. Weiter geben die neuen Mes-

* H. Ludloff, ZS. f. Phys. **34**, 485, 1925.

sungen sichere Aussagen über das Vorhandensein einer Dublettaufspaltung der Rotationsterme in $^2P_{3/2}$, worauf schon Ludloff ebenso wie der Verfasser geschlossen hatten. Diese Tatsache ist jetzt ohne weiteres mit der von Mulliken entwickelten Systematik der Bandenspektra im Einklang. Noch ein dritter Kernschwingungszustand $^2P_{3/2}$ wurde durch die Ausmessung der Bande $\lambda = 3200$ ($n' = 2$, $n'' = 1$) in Tabelle 4 bekannt. Eingehend wollen wir die in allen drei Banden auftretenden Störungen in § 3 betrachten. Überhaupt lassen sich wohl auch die Banden der noch höheren Kernschwingungszustände $n' = 3, 4$ spüren, sie liegen aber sehr ungünstig im Spektrum, um analysiert zu werden.

Im Gebiete λ 3100 bis 2900 treten einige neue nach Rot abschattierten Banden einfacher Struktur auf. Zwei Banden λ 2950 ($n' = 0$, $n'' = 0$) und λ 3058 ($n' = 0$, $n'' = 1$) sind in Tabelle 5 u. 6 eingeordnet. Wie in § 3 gezeigt werden soll, gehören diese Banden einem ^2S—^2S-System an, dessen Endzustände $^2S''$ ($n'' = 0$, $n'' = 1$) mit denjenigen des ^2P—^2S-

Tabelle 2. λ 3500 ($n' = 0$, $n'' = 0$).

m	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
0	—	—	—	—	—	28 640,9
1	—	—	—	28 629,2	28 632,5	62,4
2	—	28 606,3	28612,0	39,9	45,1	86,3
3	28 580,9	06,6	13,8	52,9	60,2	712,4
4	71,7	08,8	18,3	68,3	77,7	41,0
5	65,5	13,8	25,2	86,3	97,9	72,1
6	62,0	21,0	34,5	706,8	720,4	805,7
7	60,7	31,0	46,5	29,8	45,3	41,5
8	62,0	43,9	61,0	55,4	72,9	81,4*
9	65,9	58,3	77,7	83,3	802,3	921,7
10	72,7	77,7*	98,9*	812,7*	34,0*	65,3
11	81,6	97,9	720,4	48,4	71,5	29 011,4
12	92,3*	720,4	45,3	84,1	909,0	60,0
13	610,1	46,4	72,9	922,7	49,3	111,1
14	27,5	75,2	803,4	64,1	92,3	65,1
15	48,1	806,9	36,5	29 007,7	29 037,8	221,7
16	71,6	41,5	72,5	55,3	86,4	81,0
17	97,9	79,0	911,5	105,1	137,6	343,0
18	727,8	919,3	53,4	68,0	91,7	407,8
19	60,6	63,6	98,4	213,8	248,8	75,5
20	96,7	29 011,4	29046,5	72,8	308,7	546,0
21	836,5	60,9	97,9	335,0	71,8	620,0
22	78,7	114,7	152,6	400,5	438,2	97,0
23	925,6	72,3	210,7	69,4	507,8	777,2
24	75,9	233,5	273,7	541,8	81,4	861,1
25	29 030,3	98,7	338,1	618,4	658,5	949,0
26	89,1	368,5	407,8		738,5	

* Große Störungen.

Tabelle 3. λ 3274 ($n' = 1$, $n'' = 0$).

m	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
0	—	—	—	—	—	30 622,3
1	—	—	—	30 610,5	30 613,7	42,7
2	—	30 587,6	30 593,1	20,0	25,4	64,7
3	30 561,8	86,5	94,0	31,3	38,8	89,1
4	51,9	87,6	96,9	45,0	54,5	715,4
5	44,2	90,3	601,8	60,7	72,3	43,6
6	38,5	95,4	08,9	78,4	92,0	74,2
7	35,0	602,5	18,1	98,3	713,9	806,6
8	33,6	11,9	29,4	720,2	37,8	40,8
9	34,5	23,4	42,7	44,9	63,7	78,0
10	37,6	36,8	58,2	73,3*	94,6*	916,6
11	42,8	53,5	76,6	99,4	822,5	57,3
12	53,2*	71,8	96,5	830,0	54,8	31 000,2
13	60,9	92,3	718,9	62,9	89,5	45,3
14	73,2	715,4	43,6	98,1	926,2	92,6
15	88,2	41,0	70,6	935,7	65,4	142,1
16	605,6	68,9	800,1	75,6	31 006,8	93,8
17	25,4	99,4	31,9	31 018,1	50,5	248,0
18	48,1	832,7	66,4	63,0	96,7	304,3
19	73,4	68,5	903,4	110,4	145,4	63,2
20	701,7	907,1	43,1	60,6	96,5	424,6
21	32,6	48,6	85,5	213,3	250,1	89,4
22	66,8	—	31 031,4	67,6	307,2	

Tabelle 4. λ 3200 ($n' = 2$, $n'' = 1$).

m	P_1	P_2	Q_1	Q_2	R_1	R_2
0	—	—	—	—	—	31 312,3
1	—	—	—	31 301,9	31 304,3	32,7
2	—	31 281,4	31 285,5	12,3	16,4	54,9
3	31 256,7	81,6	87,6	24,9	31,1	80,5
4	49,1	84,2	92,3	40,2	48,1	408,3
5	44,8	89,9	99,7	58,0	67,4	38,4
6	41,5	98,0	309,3	78,5	89,9	71,3
7	41,5	309,3	21,8	401,5	414,6	506,3
8	44,8	22,2	36,9	27,3	41,8	43,8
9	50,1	38,7	54,9	55,7	71,3	84,2
10	58,6	58,0	75,2	86,7	504,1	627,2
11	69,7	79,5	98,5	520,6	39,4	72,9
12	84,0	404,4	424,6	57,6	77,4	721,3
13	301,4	32,3	53,6	97,3	618,1	72,5
14	21,8	63,2	85,7	639,0	62,0	826,6
15	45,1	97,2	520,6	85,5	708,9	83,6
16	72,1	534,6	59,2	734,2	59,0	942,8
17	402,5	75,4	600,8	86,4	811,8	32 004,1
18	36,8	619,1	45,3	841,6	67,7	57,7
19	74,6	65,5	92,2			

* Große Störungen.

Tabelle 5. λ 2950 ($n' = 0$, $n'' = 0$).

m	P_1	P_2	R_1	R_2	$R_1(m-1) - P_1(m+1)$	$R_2(m-1) - P_2(m+1)$
0	—	—	33 882,5	33 884,8	—	—
1	—	33 864,8	90,1	90,1	—	34,1
2	—	50,7	93,2	92,1?	51,5	55,9
3	33 838,6	34,2	93,9	90,8	73,1	76,9
4	20,1	15,2	90,8	87,3	94,8	98,5
5	799,1	792,3	84,8	79,7	115,9	120,0
6	74,9	67,3	75,5	69,0	137,1	141,1
7	47,7	38,6	63,2	54,8	158,2	162,4
8	17,3	06,6	47,2	36,9	179,4	183,3
9	683,8	671,5	27,6	15,2	200,2	203,9
10	47,0	33,0	04,4	789,9	220,7	224,5
11	06,9	590,7	777,5	60,6	241,2	244,8
12	563,2	45,1	47,3	27,8	261,6	265,0
13	15,9	495,6	13,5	691,6	281,6	284,8
14	465,7	43,0	676,5	51,9	301,4	304,7
15	12,1	386,9	36,8	09,7	320,9	323,5
16	355,6	28,4	594,6	565,0	340,1	342,7
17	296,7	267,0	50,6	19,1	358,9	361,3
18	35,7	03,7	05,8	471,6	376,8	379,7
19	173,8	139,4	460,4	26,3	395,1	396,8
20	10,7	074,8	16,4	383,1	412,2	414,5
21	048,2	011,8				

Tabelle 6. λ 3058 ($n' = 0$, $n'' = 1$).

m	P_1	P_2	R_1	R_2	$R_1(m-1) - P_1(m+1)$	$R_2(m-1) - P_2(m+1)$
0	—	—	32 679,6	32 681,9	—	—
1	—	32 662,8	87,0	87,8	27,0	31,3
2	32 652,6	50,6	92,2	92,2	47,4	51,0
3	39,6	36,8	95,2	93,8	67,0	71,2
4	25,2	21,0	95,5	93,8	87,1	90,6
5	08,1	03,2	93,8	90,6	106,6	110,4
6	588,9	583,4	89,8	85,5	126,2	129,2
7	67,6	61,4	83,5	77,7	145,2	148,4
8	44,6	37,1	74,5	67,1	164,3	167,4
9	19,2	10,3	62,8	54,0	183,0	186,0
10	491,5	481,1	48,6	38,1	201,7	204,7
11	61,1	49,3	32,0	19,1	220,0	222,9
12	28,6	15,2	12,7	598,0	238,4	240,5
13	393,6	378,6	591,1	74,6	256,0	258,2
14	56,7	39,8	67,6	48,9	273,1	275,6
15	18,0	299,0	42,6	21,5	289,9	292,0
16	277,7	56,9	16,4	493,5	306,6	307,8
17	36,0	13,7	489,9	—	321,9	323,3
18	194,5	170,2	64,1	—	337,9	—
19	52,0	26,9	39,7	—	—	—

Systems identisch sind. Höhere Kernschwingungszustände ihrer Anfangsterme konnten nicht festgestellt werden. An überexponierten Platten tritt noch eine Bande von ähnlicher Struktur bei λ 2700 auf. Wahr-

scheinlich gehört diese Bande einem noch stärker erregten $^2S-{}^2S$-System an. Die Linien der Bande sind jedoch zu schwach — nur die zwei stärksten Serien (P_2 und R_1?) sind beobachtbar —, um diese Annahme unter Benutzung des Kombinationsprinzips zu prüfen. In einer kommenden Arbeit sollen die $^2S-{}^2S$-Systeme einer Reihe von Metallhydriden (MgH, CaH, ZnH, CdH usw.) untersucht werden.

In Fig. 1 sind die Kernschwingungs- und Elektronzustände des Moleküls in einem Niveauschema dargestellt. Die nach der photographi-

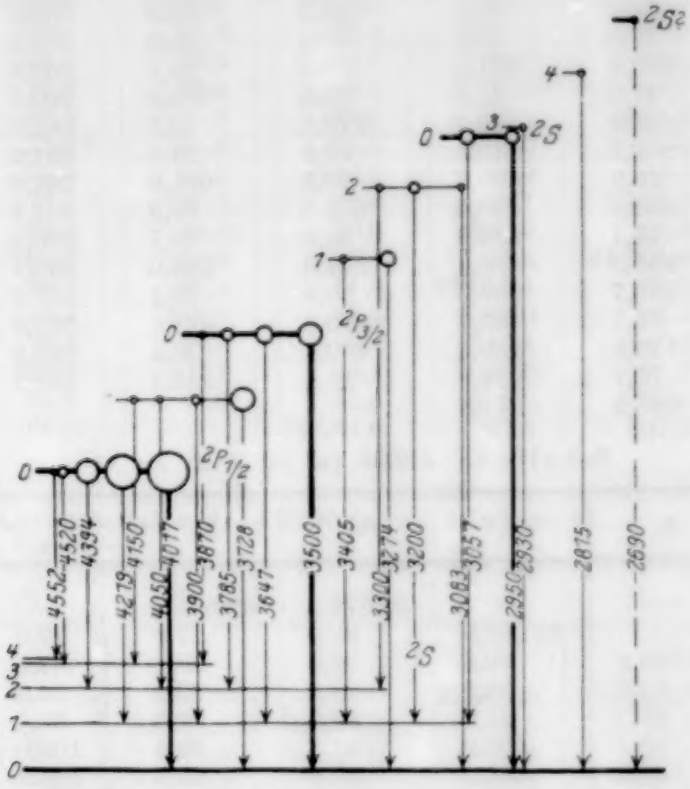


Fig. 1. Die Elektronen- und Kernschwingungsterme im HgH-Spektrum.

schen Schwärzung der Aufnahmen mit Hilger-C-Quarzspektrographen beurteilten Intensitätsverhältnisse der Banden sind durch die gezeichnete Größe der Kreise ihrer Anfangsterme gegeben. Hiernach würde zwischen dem langwelligen und dem kurzwelligen System in $^2P-{}^2S$ das Intensitätsverhältnis etwa 9 : 5 vorhanden sein. Es sei jedoch bemerkt, daß diese Angabe auf die Empfindlichkeit des Spektrographen und der Platten für λ 4000 und λ 3500 korrigiert werden muß. Auch hiernach dürfte aber ein merkbarer Intensitätsunterschied in oben erwähnter Richtung übrigbleiben.

Im Anschluß an unsere Arbeit im Jahre 1925 behalten wir hier dieselbe Serien- und Termbezeichnung wie dort bei, obwohl sich jetzt

empfiehlt, die kürzlich von Mulliken* entwickelte Terminologie zu benutzen.

§ 2. Die Struktur einer $^2P_{1/2} - {}^2S$-Bande ist in Fig. 2 in einem Fortratdiagramm gezeichnet. Betreffs der mit ○ und ● angegebenen Linien siehe weiter unten. Die von uns mit P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2 bezeichneten Serien sind hier nach einer von der vorher benutzten Numerierung abweichenden Ordnung dargestellt, und zwar so, daß die P_2-, Q_2-, R_2-Serien

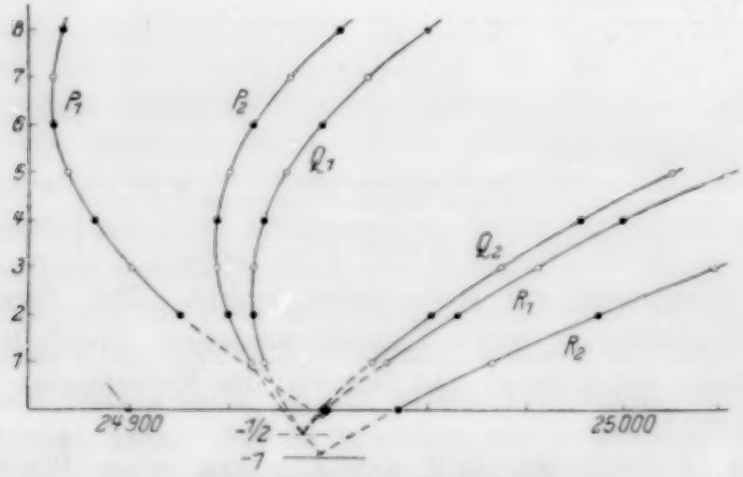


Fig. 2. Struktur von HgH λ 4017.

um einen m-Schritt nach unten verschoben sind. Diese neue Ordnung ist wesentlich für die folgende Diskussion. $P_2 Q_1$ und $Q_2 R_1$ bilden hier Dubletts, deren Aufspaltungen anfangs linear mit m wachsen. Die unter den Bandenserien geltenden Kombinationsbeziehungen** gehorchen dann dem in m ganzzahligen Schema:

$$\left.\begin{aligned} P_1(m) &= F_1'(m-1) - F_1''(m) & Q_2(m) &= F_1'(m+1) - F_2''(m) \\ & & R_1(m) &= F_1'(m+1) - F_1''(m) \\ P_2(m) &= F_2'(m-1) - F_2''(m) & & \\ Q_1(m) &= F_2'(m-1) - F_1''(m) & R_2(m) &= F_2'(m+1) - F_2''(m) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wie die Beobachtungen eindeutig zeigen — die neuen Messungen von Tabelle 1 bis 4 vervollständigen hier das Material —, fangen die Bandenserien mit folgenden Linien an:

$$\left.\begin{aligned} {}^2P_{1/2} - {}^2S &: P_1(2) & P_2(1)\, Q_1(1) & & [Q_2(0)\, R_1(0)] & & R_2(0) \\ {}^2P_{3/2} - {}^2S &: P_1(3) & P_2(2)\, Q_1(2) & & Q_2(1)\, R_1(1) & & R_2(0) \end{aligned}\right\} \quad (1\,a)$$

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 785, 1927.

** E. Hulthén, C. R. **173**, 524, 1921; ferner A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

wobei wir jedoch die spezielle Annahme machen, daß im langwelligen System $Q_2(0)$ und $R_1(0)$ in eine Linie zusammenfallen. Hiervon abgesehen entsprechen diese Verhältnisse den von Mulliken für die ausfallenden Linien aufgestellten Regeln*. Wir kommen sogleich hierauf zurück.

Die allgemeine Systematik der Bandenspektra** ermöglicht uns jetzt, die Spektralterme des Schemas (1) näher zu formulieren. Wir benutzen hierbei die von Hund*** gegebene, der neuen Quantenmechanik sich anschließende Darstellung.

Das HgH-Molekül liefert ein Dublettspektrum ($s = {}^1/_2$). Im ^2S-Zustand stellt sich die Elektronenrotation s in der Richtung der Kernrotation m ein (Hunds Fall b). Die ^2S-Terme spalten sich dabei in Rotationsdubletts auf:

$$\left.\begin{aligned} F_1(m) &= A + Bm(m+1) - \Delta_m + \cdots \\ F_2(m) &= A + Bm(m+1) + \Delta_m + \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (2\,a)$$

wo m die Quantenzahl der Kernrotation angibt. Der Term Δ_m stellt die Wechselwirkung zwischen Elektronenrotation (parallele und antiparallele Orientierung des s) und dem von der Kernrotation induzierten Magnetfeld dar****.

In den ^2P-Zuständen stellt sich s, wegen seiner Wechselwirkung mit dem Bahnimpulse 1 (Hunds Fall a) in die Richtung von dieser und der Kernverbindungslinie ein ($i = 1 \pm s = {}^1/_2, {}^3/_2$). Wird das totale Impulsmoment des Moleküls mit j bezeichnet, so können wir die ^2P-Terme schreiben:

$$F(j) = A + Bj(j+1) \pm \Delta_j + \cdots, \qquad (2\,b)$$

wobei in $^2P_{1/2}$:

$$j = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots,$$

in $^2P_{3/2}$:

$$j = {}^3/_2, {}^5/_2, {}^7/_2, \ldots$$

Die Verhältnisse des Schemas (1) lassen sich vielleicht am klarsten in Fig. 3 überschauen. Die Rotationszustände der Anfangs- und der Endterme sind hier als ○ und ● auf zwei horizontalen Linien aufgetragen, wobei die emittierten Linien durch die Pfeile angegeben werden. Die den Zuständen beigefügten j-Zahlen sind die einzigen, welche die fundamentale Auswahlregel:

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

---

* R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 144, 1926.

** Siehe vor allem die Arbeiten von R. S. Mulliken, Phys. Rev. 1926—1927.

*** F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 111, 1927.

**** E. C. Kemble, Molecular Spectra in Gases, S. 326. Bull. Nat. Research Counc. 1927. Ferner F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 111, 1927.

befriedigen. Neben den j-Zahlen sind in der Figur auch die m-Zahlen der Kernrotation angegeben. Wir bemerken aber, daß die letzten in den ^2P-Termen ihre Bedeutung als Quantenzahlen verloren haben. Um jedoch das in m ganzzahlige Schema (1) zu behalten, wollen wir diese fiktiven Quantenzahlen benutzen. Übrigens läßt sich ja das Schema (1) leicht in ein halbzahliges j-Schema umschreiben. In Übereinstimmung hiermit schreiben wir daher die Anfangsterme von (1):

$$\left.\begin{aligned} F_1'(m) &= A + B(m - {}^1/_2)(m + {}^1/_2) - \Delta_m + \cdots \\ F_2'(m) &= A + B(m - {}^1/_2)(m + {}^3/_2) + \Delta_m + \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (2\,c)$$

Die mit ○ und ● bezeichneten Terme bilden zwei nicht-kombinierende Systeme*. Wir bemerken dabei, daß die Dublettkomponenten $F_1 F_2$ der ^2S-Terme paarweise (● ●, ○ ○) demselben Teilsystem angehören, während die ^2P-Dubletts aus einer alternierenden Zusammenstellung (● ○, ○ ●) derselben gebildet werden (Mullikens „σ-doubling"). Folglich läßt sich die Feinstruktur der ^2S-Terme im Spektrum unmittelbar beobachten (die oben erwähnten $P_2 Q_1$- und $Q_2 R_1$-Dubletts), während die Feinstruktur der ^2P-Terme erst nach Festlegung der beiden Teilsysteme zueinander berechnet werden kann. Ferner bemerken wir in Übereinstimmung mit weiter unten (§ 3) gezeigten Verhältnissen, daß die Reihenfolge der Dublettkomponenten $F_1 F_2$ in den ^2P-Termen entgegengesetzt ($F_1 > F_2$) zu derjenigen des ^2S-Terms ($F_2 > F_1$) ist. Ähnlich verhalten sich die $^2P \to {}^2S$-Systeme anderer Bandenspektra (BO, CaH, ZnH, CdH).

---

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **46**, 349, 1928. Die Einteilung der Terme in zwei nicht-kombinierende Teilsysteme trifft bei den Spektren aller zweiatomigen Moleküle (von gleichen, sowie von ungleichen Kernen) zu — solange wir uns auf die Übergänge zwischen zwei Elektronenterme beschränken. Diese Bandencharakteristik enthält auch die von Mulliken (Phys. Rev. **28**, 1202, 1926) für die unter den Termen mit „σ-doubling" (P, D ...) aufgestellten Kombinationsregeln. Auch Hund bemerkt dasselbe (ZS. f. Phys. **42**, 111, 1927). — Nach R. de L. Kronig (ZS. f. Phys. **46**, 815, 1928) sei nun zwischen einer für Moleküle gleicher Kerne geltenden α-Symmetrie (bzw. Antisymmetrie) und einer für sämtliche Moleküle (gleicher wie ungleicher Kerne) geltenden β-Symmetrie (Antisymmetrie) der Terme zu entscheiden. Der Unterschied dieser äußerst sich an ihren Kombinationsregeln. Bei $\Delta n = 0$ ($S - S$, $P - P$ usw.) kombinieren β-symmetrische (antisym.) mit β-antisymmetrischen (sym.) Termen (Beispiel: Fig. 4). Bei $\Delta n = \pm 1$ ($S - P$, $P - D$ usw.) kombinieren β-symmetrische (antisym.) mit β-symmetrischen (antisym.) Termen (Beispiel: Fig. 3). Bei den Molekülen gleicher Kerne gelten dieselben Regeln, werden aber durch diejenigen der α-symmetrischen (antisym.) verschärft: α-symmetrische (antisym.) kombinieren nur mit α-symmetrischen (antisym.). Hierdurch werden die Übergänge $\Delta n = 0$ bei Molekülen gleicher Kerne verboten — worauf schon Mulliken (l. c.) geschlossen hatte. Eine experimentelle Prüfung der β-Kombinationsregeln an dem CO^+-Spektrum wird jetzt im hiesigen Institut ausgeführt.

Die für die Serienanfänge geltenden Regeln (1 a) fügen sich ohne weiteres in Fig. 3 ein, wenn wir annehmen, daß der erste Rotationsterm in ^2S von doppeltem Gewicht sei und in sich die beiden Terme $F_1(0)$ und $F_2(0)$ enthält. Auch sprechen hierfür die in Hg H (wie auch bei Cd H und Zn H) beobachteten Intensitätsverhältnisse zwischen $[Q_2(0), R_1(0)]$ und $R_2(0)$. Unsere Annahme wird weiter gestützt, wenn wir die ^2S—^2S-Übergänge in Fig. 4 betrachten. Wie die Verhältnisse bei Ca H

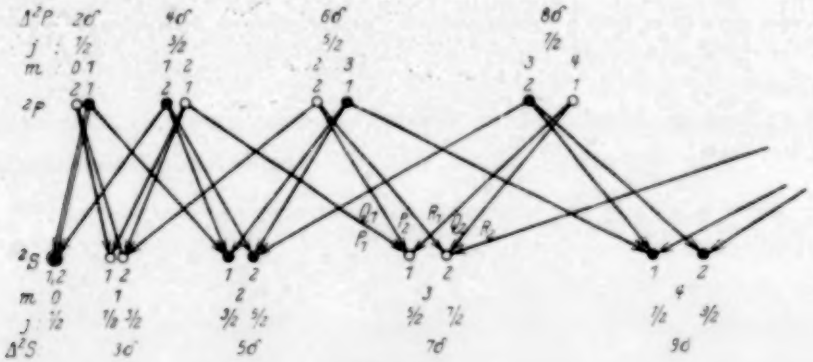


Fig. 3.

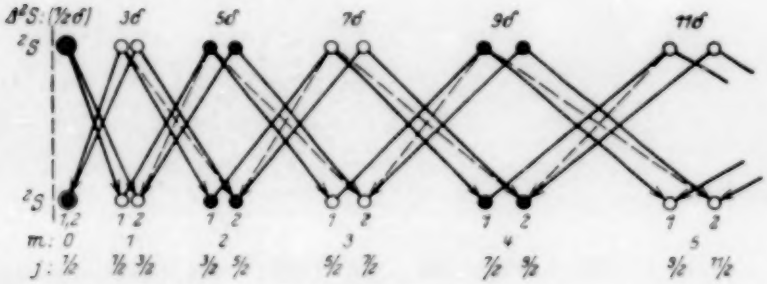


Fig. 4.

(*B*-Gruppe)*, C N** und bei den unten in § 3 zu besprechenden ^2S—^2S-Banden von Hg H zeigen. fangen hier die *P*- und *R*-Zweige mit engen Dubletts an. Mulliken***, der den Zustand $F_1(0)$ ausschließt, betrachtet die Komponenten $P_2(1)$ und $R_1(0)$ als Interkombinationen $F_1'(0) \to F_2'''(1)$ bzw. $F_1'(1) \to F_2''(0)$. Wie von ihm selbst angeführt wird, sollten dann auch die höheren Glieder dieser Serien (in Fig. 4 gestrichelt) mit endlicher Intensität auftreten. Bei Ca H und Hg H, wo die Verhältnisse zur Entdeckung solcher Linien günstig sein würden, konnte der Verfasser aber nichts finden. Es scheint uns daher einfacher, die ersterwähnte Deutung anzunehmen.

---

* E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.
** F. Jenkins, ebenda **31**, 539, 1928.
*** R. S. Mulliken, ebenda **30**, 138, 1927.

Wie die Beobachtungen über die Rotationsdubletts in ^2S und ^2P in § 3 zeigen werden, läßt sich der Wechselwirkungsterm Δ_m für $m > 0$ schreiben:

$$\Delta_m = \delta(m + {}^1/_2) + \cdots$$

Die hieraus folgenden Dublettaufspaltungen Δ^2S und Δ^2P sind in Fig. 3 angegeben. Der Termwert des ersten ^2S-Zustandes $[F_1(0) = F_2(0)]$ ist aber nicht gleich Null zu setzen. Wegen dem Wechselwirkungsterm ist dieser um den Betrag $+ {}^1/_2\delta$ verschoben, was übrigens in den $^2S - {}^2S$-Banden von HgH an der Diskontinuität zwischen den Nullpunkten der P- und R-Äste sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Wir bemerken jedoch, daß es nicht möglich ist, aus den Beobachtungen zu entscheiden, ob die Dublettkomponenten der ^2S-Terme symmetrisch oder unsymmetrisch um den durch $Bm(m+1)$ festgelegten Termwert liegen. Eine unsymmetrische Dublettaufspaltung in ^2S (wie in ^2P) würde nur den Wert der Elektronenfrequenz ν_0 verändern, und läßt sich nur dann kontrollieren, wenn die Kombinationen zwischen drei oder mehreren Elektronentermen des Moleküls bekannt sind.

In den obigen Relationen sind die von den Kernschwingungen herrührenden Einflüsse nicht berücksichtigt worden. Diese stellen wir im folgenden einfach durch die Indizes $A^{(n)}$, $B^{(n)}$, $\delta^{(n)}$ dar.

§ 3. Um die Konstanten A, B, δ zu berechnen, ist es zweckmäßig, die Spektralterme von (1) zu isolieren. Dies geschieht in üblicher Weise wie folgt. Die Anfangsterme:

$$\left.\begin{aligned} R_1(m) - P_1(m) &= F_1'(m+1) - F_1'(m-1) = 4B'm - 2\delta' = \Delta F_1'(m) \\ R_2(m) - P_2(m) &= F_2'(m+1) - F_2'(m-1) = 4B'(m+1) + 2\delta' = \Delta F_2'(m) \end{aligned}\right\} \quad (4\,a)$$

Die Endterme:

$$\left.\begin{aligned} R_1(m-1) - P_1(m+1) &= F_1''(m+1) - F''(m-1) = 4B''(m+{}^1/_2) - 2\delta'' = \Delta F_1''(m) \\ R_2(m-1) - P_2(m+1) &= F_2''(m+1) - F_2''(m-1) = 4B''(m+{}^1/_2) + 2\delta'' = \Delta F_2''(m) \end{aligned}\right\} \quad (4\,b)$$

Die Wechselwirkungsterme werden außerdem aus der Relation erhalten:

$$Q_1(m) - P_2(m) = R_1(m) - Q_2(m) = F_2''(m) - F_1''(m) = \Delta^2S \quad (4\,c)$$

Im folgenden wollen wir die Resultate dieser Analyse verfolgen.

Die ^2S-Terme. Die Kernschwingungsterme des Grundzustandes ^2S werden am besten an der Serie $n' = 0$, $n'' = 0, 1, 2, 3, 4$ im langwelligen System untersucht. Die Differenzen von (4 b, c) sind in Tabelle 7 gegeben, und die hieraus berechneten Termkonstanten in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Die ΔF und $\Delta^2 S$ der ^2S-Terme.

n''	Der normale ^2S-Zustand													Der erregte ^2S-Zustand $n'=0$		
	0		1		2		3		4	0	1	2	3			
m	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	ΔF_1	ΔF_2	$\Delta F_1 = \Delta F_2$	$\Delta^2 S$				ΔF_1	ΔF_2	$\Delta^2 S$
1	29,0	34,7	27,0	31,5	24,0	27,1	18,3	20,0	8,5	3,3	2,6	1,8	0,9	—	25,1	2,2
2	51,8	55,9	47,6	51,2	42,4	44,6	31,1	31,7	14,1	5,4	4,6	3,2	1,6	30,6	41,5	3,3
3	73,3	77,6	67,3	70,9	59,3	61,9	42,9	44,9	18,5	7,4	6,1	4,6	2,3	55,5	56,8	4,4
4	94,8	98,8	87,1	90,3	76,4	78,8	55,7	56,5	23,0	9,5	7,9	5,8	2,8	70,5	72,5	4,8
5	116,2	120,3	106,6	110,0	93,3	95,5	65,9	67,5	25,9	11,5	9,6	6,9	3,2	85,7	87,4	6,0
6	137,1	141,4	126,1	129,3	109,9	113,3	76,5	—	—	13,6	11,3	8,2	3,5	100,8	101,9	6,6
7	158,3	162,5	145,1	148,4	126,4	128,4	83,8	—	—	15,5	12,9	9,4	3,5	115,7	116,3	7,0
8	179,4	183,2	164,3	167,4	142,6	144,9	—	—	—	17,5	14,5	10,5	—	129,9	130,2	7,1
9	200,3	203,7	183,2	186,1	158,2	160,0	—	—	—	19,5	16,0	11,3	—	143,7	143,7	7,2
10	220,9	224,5	201,8	204,6	173,4	175,1	—	—	—	21,3	17,4	12,3	—	157,2	156,9	7,1
11	241,4	244,8	220,0	222,8	188,1	189,5	—	—	—	23,1	18,9	13,0	—	170,8	169,9	6,8
12	261,6	264,9	237,8	240,6	202,1	203,2	—	—	—	24,9	20,2	13,8	—	184,1	182,7	6,2
13	281,5	284,7	255,7	258,3	215,2	215,9	—	—	—	26,5	21,4	14,3	—	197,5	196,0	5,5
14	301,1	304,5	273,1	275,4	226,9	227,0	—	—	—	28,2	22,6	14,5	—	210,9	209,0	4,7
15	320,7	323,2	289,9	292,0	—	236,1	—	—	—	29,7	23,7	14,5	—	224,6	222,7	3,8
16	339,7	342,5	306,5	308,1	—	—	—	—	—	31,1	24,6	—	—	238,8	236,6	2,7
17	358,5	361,3	322,2	323,6	—	—	—	—	—	32,5	25,4	—	—	253,9	252,1	1,7
18	376,9	379,4	337,2	338,4	—	—	—	—	—	33,8	26,2	—	—	269,8	267,9	0,6
19	394,9	397,2	351,4	352,2	—	—	—	—	—	35,0	26,6	—	—	287,7	286,9	0,0
20	412,5	414,6	364,9	367,1	—	—	—	—	—	36,1	26,9	—	—	305,7	308,3	0,7
21	429,6	431,6	378,2	—	—	—	—	—	—	36,9	27,2	—	—	—	—	2,6
22	446,2	447,8	—	—	—	—	—	—	—	37,7	—	—	—	—	—	—
23	462,3	463,5	—	—	—	—	—	—	—	38,5	—	—	—	—	—	—
24	477,5	478,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	492,3	492,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Wir betrachten zuerst die Kernschwingungsterme $A^{(n)}$. Diese konvergieren sehr schnell nach der Grenze:

$$A^{(n)}_{\max} = 2990\,\mathrm{cm}^{-1},$$

woraus sich die Dissoziationsenergie 0,369 V ergibt*. Der kleine Wert hiervon ist im Einklang mit der Vorstellung von einatomigen Gasmolekülen von Hg. Das Wasserstoffatom haftet an dem Quecksilberatom mit Kräften, deren Größenordnungen zwischen diejenigen der van der Waalsschen und der gewöhnlichen Molekülbindungen fallen.

Noch deutlicher zeigt sich die lose Kernbindung, wenn wir die Zunahme des mittleren Kernabstandes $\bar{r}$ mit den Kernschwingungszahlen n in Tabelle 8 betrachten. Wegen des unsymmetrischen Verlaufs des Kernpotentials um die Ruhelage r_0 der Kerne** wächst der zeitliche Mittelwert des Kernabstandes mit den Schwingungsamplituden und erreicht bei $n = 4$ sogar den doppelten Wert von r_0.

Auch das Verhalten der Dublettaufspaltung $\Delta^2 S$ ist hier von Interesse. Die in Tabelle 7 angegebenen Werte der $\Delta^2 S$ lassen sich schreiben:

$$\Delta^2 S = 2\,\Delta_m = 2\,\delta\,(m + \tfrac{1}{2}) + \ldots\ (m > 0).$$

Die $\delta^{(n)}$ sind in Tabelle 8 berechnet. Für $n = 4$ verschwindet der Wechselwirkungsterm vollständig, was sich darin äußert, daß in der Bande λ 4552 die Serien P_2 und Q_1, Q_2 und R_1 paarweise zusammenfallen. Diese Entwicklung der Bandenstruktur nach einem einfacheren Typus ist besonders interessant, wenn wir uns erinnern, daß die Endterme der HgH-Banden (sowie die Anfangsterme in ZnH und CdH) ursprünglich von Kratzer*** nach Viertel-Quantenzahlen von m dargestellt wurden. Die Diskrepanz zwischen dieser Darstellung und der unserigen beruht also nur auf dem Vorhandensein eines sehr großen Wechselwirkungsterms. Modellmäßig läßt sich wohl das Verschwinden der Wechselwirkungsenergie für große Kernschwingungszahlen n verstehen, wenn wir beachten, daß die Kernschwingungsfrequenz $\omega^{(n)}\left(= \frac{\partial A}{\partial n}\right)$ hier bis auf die Größenordnung der Rotationsfrequenz des Moleküls erniedrigt ist (Tabelle 8).

---

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.

** A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

*** A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

Tabelle 8.
Die Konstanten der ^2S-Terme.

Bande	r_0	$A^{(n)}$	$\omega^{(n)}$	$B^{(n)}$	$2\delta^{(n)}$	$\bar{r}^{(n)} \cdot 10^8$
4017	24 932,8	0	1315	5,390	2,10	1,76
4219	23 729,5	1 203,3	1105	4,945	1,78	1,84
4394	22 764,2	2 168,6	815	4,355	1,30	1,96
4520	22 131,4	2 801,4	440	3,25	0,75	2,28
4552	21 963,5	2 969,3	25	1,45	− 0,00 −	3,30
2952	33 876,5	33 876,5	—	4,09	1,0	2,02

Man sollte erwarten, daß zwischen der Aufspaltung der Elektronendubletts in ^2P und der Rotationsdubletts in ^2S angenähert folgende Relation gelten möchte*:

$$(^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}) : 2\delta = M : \mu,$$

wo M und μ die reduzierte Molekülmasse bzw. die Elektronenmasse sind. Diese Relation schließt sich den Beobachtungen über die Dublettspektra sehr gut an. Im Falle der schweren Metallhydride wird nun

$$M \sim M_H,$$

wo M_H die Masse des Wasserstoffatoms ist. Beim Einsetzen der für HgH beobachteten Werte ($^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2} = 3684{,}2\ \delta^0 = 2{,}10$) erhalten wir in bester Übereinstimmung hiermit:

$$\frac{M_H}{\mu} = 1760.$$

Der erregte ^2S-Zustand. Wie die $\Delta F''$ der Tabellen 5 und 6 zeigen, gehören die Endterme der nach Rot abschattierten Banden λ 2950, 3058 den Kernschwingungstermen $n'' = 0{,}1$ des oben untersuchten ^2S-Zustandes (Tabelle 7) an. Hierdurch werden die Rotationsterme ihres Anfangszustandes festgelegt. In Tabelle 7 sind die den beiden Banden gemeinsamen $\Delta F''$ gegeben. Es handelt sich hier offenbar um einen ^2S-Zustand mit sehr loser Kernbindung ($r_0 = 2{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm), was besonders aus dem Fehlen der höheren Kernschwingungszustände im Molekül hervorgeht. Die Termkonstanten sind in Tabelle 8 neben denjenigen des Normalzustandes aufgeführt.

Die Dublettaufspaltung Δ^2S (Tabelle 7) erreicht ihr Maximum bei $m = 9$, fällt dann zu Null ab ($m = 19$) und steigt wieder bei den letzten beobachteten Termen. Bemerkenswert sind auch folgende Intensitätsverhältnisse in den Bandenserien: P_2 und R_1 sind durchaus stärker

* E. Hulthén, ZS. f. Phys. **45**, 331, 1927.

als P_1 und R_2 (etwa wie 2 : 1). Normalerweise sollte man erwarten, daß für kleine m-Werte P_2 und R_2 gegenüber P_1 und R_1 stark sein würden *. Es scheint überhaupt, als ob die Spektralterme sehr loser Kernbindungen (z. B. C-Gruppe von CaH) anormale Intensitätsverhältnisse ihrer Feinstruktur zeigen.

Die ^2P-Zustände. In Tabelle 9 sind die Termkonstanten der

Tabelle 9.

Die Konstanten der ^2P-Terme.

	n	A	B	δ	r_0
$2P_{1/2}$	0	24 932,8	6,55	— 1,68	1,597
	1	26 871,5	6,28	— 1,42	—
$2P_{3/2}$	0	28 616,8	6,62	0,00	1,588
	1	30 598,7	6,44	0,00	—
	2	32 493,0	6,21	0,00	—

^2P-Zustände nach (4a) berechnet**. Die Kernschwingungsfrequenzen sowie die Kernabstände zeigen, daß die Kernbindung hier fester als in den beiden ^2S-Zuständen sind.

Wie schon in § 2 erwähnt wurde, läßt sich die Feinstruktur der ^2P-Terme nicht im Spektrum direkt beobachten. Die Rotationsdubletts werden nach Fig. 3 aus den unsymmetrischen Komponenten $F_1(m+1)$ und $F_2(m)$ gebildet. Am bequemsten können wir die Dublettaufspaltungen aus den folgenden Kombinationsbeziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &[R_1(m) - Q_1(m)] - [Q_1(m+1) - P_1(m+1)] \\ &= [Q_2(m) - P_2(m)] - [R_2(m-1) - Q_2(m-1)] \\ &= [F_1(m+1) - F_2(m)] + [F_1(m) - F_2(m-1)] \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

studieren.

In den $^2P_{1/2}$-Termen ($n' = 0,1$), wo eine deutliche Dublettaufspaltung vorhanden ist, lassen sich diese schreiben:

$$F_1(m+1) - F_2(m) = 2\delta(m+1) + \cdots$$

Hiernach wird der Wechselwirkungsterm Δ_j von (2b):

$$\Delta_j = \delta(j + \tfrac{1}{2}) + \cdots$$

Die Dublettaufspaltung in den $^2P_{3/2}$-Termen ($n' = 0, 1, 2$) ist sehr klein und läßt sich erst nach den bei $m = 10$ eintretenden Störungen mit

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **30**, 138, 1927.

** Eine der Tabelle 7 entsprechende Zusammenstellung der ΔF und der Dublettaufspaltung in den ^2P-Termen haben wir hier weggelassen. Die hierfür nötigen Daten sind in Tabelle 7 unserer Arbeit aus dem Jahre 1925 sowie in den Tabellen 2 bis 4, oben, zu finden.

Sicherheit konstatieren. Der Verlauf der Aufspaltung ist in Fig. 5 für $n = 0, 1, 2$ graphisch dargestellt. Ähnliche Verhältnisse zeigen die ^2P-Terme anderer Dublettspektren (BO, NO, CdH, ZnH), wo die Rotationsbubletts von $^2P_{3/2}$ nicht mehr auflösbar sind.

Die Störungen im $^2P_{3/2}$-Term sind besonders interessant und insoweit eigenartige, als sie an denselben Rotationszuständen aller drei Kernschwingungsterme ($n' = 0, 1, 2$) auftreten. Das Wesen der Störungen scheint heute noch ganz unklar zu sein, und wir begnügen uns daher, hier auf die in Fig. 5 zusammengestellten Beobachtungen hinzuweisen. Die Ordinaten geben die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach einem Polynom vierten Grades $[A + Bj(j+1) + Dj^4]$ von j berechneten Termwerten an. Die Darstellung ist insoweit etwas schematisch, als die zufälligen Fehler der Beobachtungen in der Figur ausgeglichen sind. Die Kurven machen den Eindruck, aus zwei losen Ästen zusammengefügt zu sein, wobei das Störungsgebiet viel an die Darstellungen über die Resonanzerscheinungen erinnert.

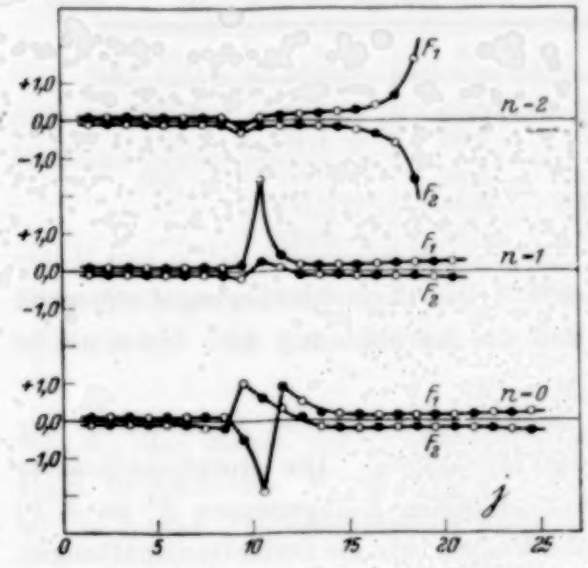


Fig. 5. Die Störungen im $^2P_{3/2}$-Term.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Termdarstellung der hier behandelten $^2P - {}^2S$- und $^2S - {}^2S$-Banden im HgH-Spektrum sich in ausgezeichneter Weise den aus Hunds Theorie folgenden Relationen (4a, b, c) anpassen. Auch hinsichtlich der Feinstruktur der Terme sind die empirisch gefundenen Verhältnisse in erster Annäherung in Übereinstimmung mit der Theorie, es wäre wohl aber eine Verfeinerung dieser unter Berücksichtigung der Einflüsse der Rotationen und der Kernschwingungen sehr wünschenswert, um hier die Beobachtungen in befriedigender Weise zu deuten.

Vergleichen wir die Spektra sämtlicher Hydride miteinander, so wird das Vorhandensein eines Wechselsatzes der Bandenspektra* sehr

* R. Mecke, Naturwissensch. **13**, 698, 1925.

auffällig. Um hier nur einige Beispiele der untersuchten Spektra zu erwähnen, ergeben sich folgende Termmultiplizitäten:

CuH	HgH	AlH	CH	NH	OH	ClH
Singulett	Dublett	Singulett	Dublett	Triplett	Dublett	Singulett

Mit Ausnahme des NH-Spektrums, wo die Termverhältnisse noch nicht genügend bekannt sind, zeigen die Hydride ein regelmäßiges Wechseln zwischen Singulett- und Dublettermen. Eine mit der Elektronenzahl der nicht abgeschlossenen Schalen steigende Multiplizität der Terme ist hier nicht gefunden. Wahrscheinlich führen wohl solche höheren Multiplizitäten zu Zuständen, welche wegen Stabilitätsforderungen bei den hier betrachteten Molekülen auszuschließen sind.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Niels Bohr für sein freundliches Interesse während der Arbeit zu danken.

Für die ökonomische Unterstützung der Arbeit schuldet der Verfasser der Rask-Ørsted Stiftung in Kopenhagen sowie der Nobel-Stiftung, Stockholm, vielen Dank.

Kopenhagen, Universitetets Inst. for teoretisk Fysik, 15. Juni 1928.

Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons.

Von **H. Tetrode** in Amsterdam.

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

§ 1. Algebraische Beziehungen für die verallgemeinerten Diracschen Matrizen γ_μ. — § 2. Beschränkung der zuzulassenden kanonischen Transformationen. — § 3. Das Wirkungsprinzip und die für die γ_μ vorzuschreibende partielle Differentialgleichung. — § 4. Das Erhaltungsgesetz der Elektrizität und der Impuls-Energiesatz.

Im folgenden wird eine Erweiterung der Diracschen Theorie* vorgenommen, die der Forderung der allgemeinen Kovarianz genügt, und zugleich eine direktere Ableitung des Impuls-Energiesatzes gestattet, als auf dem Boden der speziellen Relativität möglich war**.

§ 1. Die Diracschen Bedingungsgleichungen für die vier vierreihigen Matrizen γ_μ:

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\,\delta_\mu^\nu \qquad (\delta_\mu^\nu = 1 \text{ für } \mu = \nu \text{ und } = 0 \text{ für } \mu \neq \nu), \quad (1)$$

ersetzen wir durch

$$\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2\,g_{\mu\nu}, \quad (2)$$

wo $g_{\mu\nu}$ die Komponenten des metrischen Fundamentaltensors sind. Wie in der klassischen Theorie sollen sie stets „gewöhnliche" Größen sein, d. h. sie sollen sich von der Einheitsmatrix nur durch einen Faktor unterscheiden und sind daher mit allen Matrizen aus der Gruppe der γ_μ bei der Multiplikation vertauschbar. Nach (2) sind die γ_μ ebenso wie die $g_{\mu\nu}$ im allgemeinen Raumzeitfunktionen, während sie früher als Konstanten betrachtet werden konnten***. Neben den kovarianten Vektorkomponenten γ_μ definieren wir kontravariante γ^μ durch

$$\gamma^\mu = \sum_\nu g^{\mu\nu} \gamma_\nu, \quad (3)$$

wo die $g^{\mu\nu}$ die aus der allgemeinen Relativitätstheorie bekannte Bedeutung haben. Aus (2) und (3) folgt

$$\left.\begin{aligned} \gamma^\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma^\mu &= 2\,\delta_\nu^\mu \\ \text{und} \qquad \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu &= 2\,g^{\mu\nu}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610 und **118**, 351, 1928; Friedrich Möglich, ZS. f. Phys. **48**, 852, 1928; J. v. Neumann, ebenda, S. 868.

** H. Tetrode, ZS. f. Phys. **49**, 858, 1928, als I zitiert.

*** Dirac spricht gelegentlich davon, daß die γ_μ Funktionen der Zeit wären; es sind dann aber die Volumenintegrale über $\bar{\psi}\gamma_\mu\psi$ gemeint.

Wir bilden den kovarianten Sechservektor mit den Komponenten

$$\alpha_{\mu\nu} = -\alpha_{\nu\mu} = \tfrac{1}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu), \tag{5}$$

für deren Quadrate sich nach (2) ergibt:

$$\alpha_{\mu\nu}^2 = (\gamma_\mu\gamma_\nu - g_{\mu\nu})(g_{\mu\nu} - \gamma_\nu\gamma_\mu) = g_{\mu\nu}^2 - g_{\mu\mu}g_{\nu\nu}. \tag{6}$$

Diese sind also gewöhnliche Größen und gleich negativ genommenen Unterdeterminanten zweiter Ordnung der Determinante g des Fundamentaltensors.

Ferner bilden wir die skalare Dichte

$$\gamma = \frac{1}{4!}\sum_{\mu,\nu,\varrho,\sigma}\delta_{\mu\nu\varrho\sigma}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\varrho\gamma_\sigma \tag{7}$$

($\delta_{\mu\nu\varrho\sigma} = +1$ oder $= -1$, je nachdem $\mu\,\nu\,\varrho\,\sigma$ eine gerade oder eine ungerade Permutation der Indizes 1, 2, 3, 4 ist; $\delta_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$, falls $\mu, \nu, \varrho, \sigma$ nicht sämtlich verschieden sind). Deren Quadrat γ^2 besteht aus einer Summe von Produkten von je acht Faktoren γ_μ, unter denen jedes γ_μ zweimal vorkommt. Wir können daher durch wiederholte Anwendung der Vertauschungsrelationen (2) erreichen, daß schließlich nur gleiche γ_μ nebeneinander vorkommen und dann γ_μ^2 durch $g_{\mu\mu}$ ersetzen. Es ergibt sich also für γ^2 eine Summe von Produkten von je vier Faktoren $g_{\mu\nu}$, unter deren acht Indizes jede der Zahlen 1, 2, 3, 4 zweimal vorkommen muß. Da γ^2 den Transformationscharakter des Quadrats einer skalaren Dichte hat, schließen wir, daß es bis auf einen Zahlenfaktor gleich der Determinante g der $g_{\mu\nu}$ sein muß. Der Faktor bestimmt sich für den Spezialfall (1) zu 1, und daher ist

$$\gamma^2 = g. \tag{8}$$

Die γ entsprechende kontravariante Bildung ist

$$\beta = \frac{1}{4!}\sum_{\mu,\nu,\varrho,\sigma}\delta_{\mu\nu\varrho\sigma}\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\varrho\gamma^\sigma, \tag{9}$$

für deren Quadrat sich auf ebensolche Weise wie oben ergibt:

$$\beta^2 = \frac{1}{g}. \tag{10}$$

Ferner ist

$$\beta\gamma = \frac{1}{(4!)^2}\sum_{\mu,\nu,\varrho,\sigma,\alpha,\beta,\varkappa,\lambda}\delta_{\mu\nu\varrho\sigma}\delta_{\alpha\beta\varkappa\lambda}\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\varrho\gamma^\sigma\gamma_\alpha\gamma_\beta\gamma_\varkappa\gamma_\lambda$$

$$= \frac{1}{(4!)^2}\sum_{\mu,\nu,\varrho,\sigma,\alpha,\beta,\varkappa,\lambda,a,b,k,l} g_{\alpha a}g_{\beta b}g_{\varkappa k}g_{\lambda l}\delta_{\mu\nu\varrho\sigma}\delta_{\alpha\beta\varkappa\lambda}\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\varrho\gamma^\sigma\gamma^a\gamma^b\gamma^k\gamma^l.$$

Wegen

$$\sum_{\alpha,\beta,\varkappa,\lambda}\delta_{\alpha\beta\varkappa\lambda}g_{\alpha a}g_{\beta b}g_{\varkappa k}g_{\lambda l} = \delta_{abkl}g$$

ergibt sich

$$\beta\gamma = \beta^2 g = 1, \tag{11}$$

unter Beachtung von (10).

Schließlich bilden wir noch die kontravariante Vektordichte mit den Komponenten:

$$\beta^u = \frac{1}{3!} \sum_{\nu,\varrho,\sigma} \delta_{u\nu\varrho\sigma} \gamma_\nu \gamma_\varrho \gamma_\sigma, \tag{12}$$

und finden nach einer ähnlichen Schlußweise, wie sie oben zur Ableitung von (8) angewandt wurde:

$$\beta^u \beta^v + \beta^v \beta^u = -2 g g^{uv}. \tag{13}$$

§ 2. Die allgemein-kovariante Verallgemeinerung der früheren Gleichungen I, (8) und (7) ist offenbar

$$\sum_u \gamma^u \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \chi}{\partial x^u} + \frac{ie}{c} \varphi_u \chi \right) - mc\chi = 0 \tag{14}$$

und

$$\sum_u \left(-\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \omega}{\partial x^u} + \frac{ie}{c} \varphi_u \omega \right) \gamma^u - mc\omega = 0, \tag{15}$$

wo letztere Gleichung mit anderer Faktorenfolge geschrieben wurde.

Durch eine kanonische Transformation

$$\gamma_u \to S \gamma_u S^{-1}, \quad \chi \to S\chi, \quad \omega \to \omega S^{-1} \tag{16}$$

geht (14) über in

$$S \left\{ \sum_u \gamma^u \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \chi}{\partial x^u} + \frac{h}{2\pi} S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} \chi + \frac{ie}{c} \varphi_u \chi \right) - mc\chi \right\} = 0$$

oder, nach Multiplikation mit S^{-1}:

$$\sum_u \gamma^u \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \chi}{\partial x^u} + \frac{h}{2\pi} S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} \chi + \frac{ie}{c} \varphi_u \chi \right) - mc\chi = 0, \tag{17}$$

und Analoges gilt für (15). Würden wir also beliebige kanonische Transformationen zulassen, so wäre unser Gleichungssystem im allgemeinen für sie nicht mehr invariant. Im früheren Falle konstanter g_u, erschien es sinnvoll, sich auf konstante Transformationsmatrizen S zu beschränken, wodurch (17) mit (14) identisch wird. Jetzt, wo die γ_u Raumzeitfunktionen sind, wird man dasselbe auch für S annehmen müssen. Da jedoch die Invarianz von (14) gefordert werden muß, können wir nur solche S zulassen, für die gilt

$$\sum_u \gamma^u S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} = \sum_u \gamma^u \frac{\partial f}{\partial x^u}, \tag{18}$$

mit einer „gewöhnlichen" Größe f. Dann bedeutet (16) einfach Ersatz von χ durch χe^f, was nur eine Änderung der Bezeichnungsweise und daher physikalisch unwesentlich ist.

Wir werden jetzt zeigen, daß diese Bedingung erfüllt ist, falls die Rotation und die Divergenz von γ_u durch (16) unverändert gelassen werden, in Formeln:

$$\frac{\partial \gamma_u}{\partial x^v} - \frac{\partial \gamma_v}{\partial x^u} = \frac{\partial (S \gamma_u S^{-1})}{\partial x^v} - \frac{\partial (S \gamma_v S^{-1})}{\partial x^u}$$

und

$$\sum_u \frac{\partial (\gamma^u \sqrt{-g})}{\partial x^u} = \sum_u \frac{\partial (S \gamma^u S^{-1} \sqrt{-g})}{\partial x^u},$$

oder*

$$\left.\begin{aligned} S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^v} \gamma_u - \gamma_u S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^v} &= S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} \gamma_v - \gamma_v S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} \\ \text{und} \qquad \sum_u S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} \gamma^u - \sum_u \gamma^u S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Zum Beweis genügt es offenbar, sich auf infinitesimale kanonische Transformationen zu beschränken. Für diese ist $S = 1 + \zeta$, mit unendlich kleiner Matrix ζ, und daher hat man in erster Näherung

$$S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} = (1 - \zeta) \frac{\partial \zeta}{\partial x^u} = \frac{\partial \zeta}{\partial x^u}. \tag{20}$$

Ferner wählen wir das Koordinatensystem für den betrachteten Punkt derart, daß die $g_{uv} = \delta_u^v$ werden, so daß zwischen Ko- und Kontravarianz nicht unterschieden zu werden braucht und die Gleichungen (1) gelten. Eine beliebige vierreihige Matrix ζ läßt sich darstellen als lineare Form der 16 linear-unabhängigen Matrizen 1, $\mathring{\gamma}_\mu$, $\mathring{\gamma}_\mu \mathring{\gamma}_\nu$, $\mathring{\gamma}_\mu \mathring{\gamma}_\nu \mathring{\gamma}_\varrho$, $\mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 \mathring{\gamma}_3 \mathring{\gamma}_4$ ($\mu \neq \nu \neq \varrho \neq \mu$), wo $\mathring{\gamma}_\mu$ den Wert von γ_μ in dem betrachteten Punkte bezeichnet, welcher Wert also als konstant zu betrachten ist und nicht differenziert werden muß. Dagegen sind die Koeffizienten der Form irgendwelche Funktionen der Koordinaten. Es ist also

$$\zeta = a + a_1 \mathring{\gamma}_1 + \cdots + a_{12} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 + \cdots + a_{123} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 \mathring{\gamma}_3 + \cdots + a_{1234} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 \mathring{\gamma}_3 \mathring{\gamma}_4,$$

und

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x^u} = \frac{\partial a}{\partial x^u} + \frac{\partial a_1}{\partial x^u} \mathring{\gamma}_1 + \cdots + \frac{\partial a_{12}}{\partial x^u} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 + \cdots + \frac{\partial a_{123}}{\partial x^u} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 \mathring{\gamma}_3 + \cdots + \frac{\partial a_{1234}}{\partial x^u} \mathring{\gamma}_1 \mathring{\gamma}_2 \mathring{\gamma}_3 \mathring{\gamma}_4, \tag{21}$$

* Es ist von der Identität $\frac{\partial S^{-1}}{\partial x^u} = -S^{-1} \frac{\partial S}{\partial x^u} S^{-1}$ Gebrauch gemacht.

wo die $a_{\mu\nu}$, $a_{\mu\nu\varrho}$, $a_{\mu\nu\varrho\sigma}$ zweckmäßig als antisymmetrisch in den Indizes zu betrachten sind, da dasselbe nach (1) für die Produkte $\dot{\gamma}_1\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_1\dot{\gamma}_2\dot{\gamma}_3$ usw. gilt, und es dann also auf die Reihenfolge der Faktoren nicht ankommt, insofern die Indizes an den a entsprechend angeordnet sind. Da nicht weiter differenziert werden soll, können wir jetzt den Index $\circ$ über den γ_μ in (21) wieder fortlassen und erhalten aus der ersten Gleichung (19) für $\mu = 1$, $\nu = 2$, unter Benutzung von (20) und (21) und indem wir mit Hilfe von (1) alle Produkte der γ_μ durch die 16 linear-unabhängigen 1, γ_1, $\cdots\gamma_1\gamma_2$ usw. ausdrücken:

$$\frac{\partial a_1}{\partial x^1} = -\frac{\partial a_2}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial a_3}{\partial x^1} = \frac{\partial a_4}{\partial x^1} = 0, \qquad \frac{\partial a_{12}}{\partial x^1} = \frac{\partial a_{12}}{\partial x^2} = 0,$$

$$\frac{\partial a_{32}}{\partial x^1} = \frac{\partial a_{31}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial a_{42}}{\partial x^2} = \frac{\partial a_{41}}{\partial x^1}, \quad \frac{\partial a_{341}}{\partial x^1} = -\frac{\partial a_{342}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial a_{1234}}{\partial x^1} = 0.$$

Da Entsprechendes auch für die anderen fünf Indexkombinationen μ, ν gelten muß, folgt

$$\frac{\partial a_1}{\partial x^1} = -\frac{\partial a_2}{\partial x^2} = \frac{\partial a_3}{\partial x^3} = -\frac{\partial a_1}{\partial x^1}$$

und also

$$\frac{\partial a_1}{\partial x^1} = 0,$$

ferner

$$\frac{\partial a_{32}}{\partial x^1} = \frac{\partial a_{31}}{\partial x^2} = -\frac{\partial a_{13}}{\partial x^2} = -\frac{\partial a_{12}}{\partial x^3} = \frac{\partial a_{21}}{\partial x^3} = \frac{\partial a_{23}}{\partial x^1} = -\frac{\partial a_{32}}{\partial x^1}$$

und also

$$\frac{\partial a_{32}}{\partial x^1} = 0.$$

Allgemein wird daher

$$\frac{\partial a_\mu}{\partial x^\varrho} = \frac{\partial a_{\mu\nu}}{\partial x^\varrho} = \frac{\partial a_{1234}}{\partial x^\varrho} = 0 \quad (\varrho \text{ beliebig}), \tag{22}$$

$$\frac{\partial a_{\mu\nu\varrho}}{\partial x^\varrho} = -\frac{\partial a_{\mu\nu\sigma}}{\partial x^\sigma} \quad (\mu, \nu, \varrho, \sigma \text{ verschieden}). \tag{23}$$

Nach (21) und (22) ist also zu setzen:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x^\mu} = \frac{\partial a}{\partial x^\mu} + \frac{\partial a_{123}}{\partial x^\mu}\gamma_1\gamma_2\gamma_3 + \frac{\partial a_{234}}{\partial x^\mu}\gamma_2$$

$$+ \frac{\partial a_{\cdot}}{\partial} \tag{24}$$

Indem man dies, nach (20), in die zweite der Gleichungen (19) einsetzt, findet man, unter Beachtung von (1), daß diese Gleichung (19) erfüllt ist, wenn

$$\frac{\partial a_{123}}{\partial x_4} - \frac{\partial a_{234}}{\partial x_1} + \frac{\partial a_{341}}{\partial x_2} - \frac{\partial a_{412}}{\partial x_3} = 0 \tag{25}$$

ist. Aus (23), (24) und (25) ergibt sich schließlich

$$\sum_u \gamma_u \frac{\partial \xi}{\partial x^u} = \sum_u \gamma_u \frac{\partial a}{\partial x^u}. \tag{26}$$

Weil die beiden Seiten dieser Gleichung, nach Ersatz von γ_u durch γ^u, Skalare sind, gilt sie für jedes Koordinatensystem. Also ist (18) erfüllt.

§ 3. Wir wollen jetzt die Differentialgleichungen (14) und (15) aus einem einzigen Variationsprinzip

$$\delta \int\int\int\int \mathfrak{H}\, dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4 = 0 \tag{27}$$

ableiten und setzen dazu

$$\mathfrak{H} = \omega \sqrt{-g} \left\{ \sum_u \gamma^u \left(\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x^u} + \frac{ie}{c} \varphi_u \right) - mc \right\} \chi, \tag{28}$$

was offenbar, wie erforderlich, eine skalare Dichte ist. Variation von ω liefert dann unmittelbar die Gleichung (14), Variation von χ dagegen ergibt, nach partieller Integration:

$$\sum_u \left(-\frac{h}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x^u} + \frac{ie}{c} \varphi_u \right) (\omega \gamma^u \sqrt{-g}) - mc\omega \sqrt{-g} = 0, \tag{29}$$

was sich, nach Division durch $\sqrt{-g}$, von (15) durch den Term

$$-\frac{h}{2\pi} \frac{\omega}{\sqrt{-g}} \sum_u \frac{\partial (\gamma^u \sqrt{-g})}{\partial x^u}$$

unterscheidet. Es steht nun nichts im Wege, aus den Gleichungen (14) und (29) bzw. aus dem Variationsprinzip (27), (28) ohne weiteres das Erhaltungsgesetz der Elektrizität sowie den Impuls-Energiesatz abzuleiten, genau so, wie es weiter unten geschehen wird. Weil aber (29) nicht wie (15) die „transponierte" Gleichung zu (14) ist, würden wir nicht, wie es in I geschah, den richtigen Realitätscharakter unserer physikalischen Größen beweisen können*, und dieser würde ihnen dann auch im allgemeinen abgehen. Wir legen deshalb den γ_u neben den algebraischen Bedingungen (2) noch die Differentialbedingung auf:

$$\frac{1}{\sqrt{-g}} \sum_u \frac{\partial (\gamma^u \sqrt{-g})}{\partial x^u} = 0, \tag{30}$$

wodurch (29) mit (15) gleichbedeutend wird.

* Siehe den Zusatz am Schluß.

In § 2 hatten wir gefordert, daß die erlaubten kanonischen Transformationen die Divergenz und die Rotation von γ_μ ungeändert lassen sollten; darüber hinausgehend, fordern wir also jetzt das Verschwinden der Divergenz, welche Bedingung natürlich durch keine erlaubte kanonische Transformation verletzt werden darf. Man könnte daran denken, auch das Verschwinden der Rotation von γ_μ zu verlangen. Diese Bedingung würde jedoch, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, eine Beschränkung der zu fordernden freien Wählbarkeit des $g_{\mu\nu}$-Feldes bedeuten, indem aus ihr algebraische Beziehungen zwischen den Komponenten des Riemannschen Krümmungstensors resultieren würden. Wir schreiben also bloß die Bedingung (30) vor, die ja auch genügt, um die beiden Gleichungen (14) und (15) aus dem Variationsprinzip (27), (28) herleiten zu können.

§ 4. Durch Multiplikation von (14) mit $\omega\sqrt{-g}$, von (15) mit $\chi\sqrt{-g}$, und Subtraktion folgt, unter Beachtung von (30), das Erhaltungsgesetz der Elektrizität

$$\sum_\mu \frac{\partial \mathfrak{j}^\mu}{\partial x^\mu} = 0, \tag{31}$$

mit

$$\mathfrak{j}^\mu = -e\omega\gamma^\mu\sqrt{-g}\chi, \tag{32}$$

was übrigens auch aus (14) und (29), ohne (30), folgen würde.

Den Impuls-Energiesatz leiten wir jetzt ab durch eine infinitesimale Deformation des Koordinatensystems*. Bezeichnen wir mit δa die Variation einer Größe a für einen festgehaltenen, mit $\delta^* a$ diejenige für einen vom Koordinatensystem mitgenommenen Punkt, so gilt für eine skalare Dichte $\mathfrak{H}$

$$\delta\int \mathfrak{H}\, dx = \int \delta^*\mathfrak{H}\, dx \equiv 0 \tag{33}$$

für beliebige Variationen δx^μ, die nur an der Grenze des betrachteten Weltgebietes $\int dx = \int\int\int\int dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4$ verschwinden sollen. Mit

$$\delta^*\gamma^\mu = \sum_\nu \frac{\partial \delta x^\mu}{\partial x^\nu}\gamma^\nu - \sum_\nu \delta x^\nu \frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\nu},$$

$$\delta^*\varphi_\mu = -\sum_\nu \frac{\partial \delta x^\nu}{\partial x^\mu}\varphi_\nu - \sum_\nu \delta x^\nu \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\nu}$$

* Siehe z. B. W. Pauli, Relativitätstheorie, Nr. 23.

findet man für die Variation der Wirkungsgröße (27), nach (28), nachdem man die Ableitungen der δx^μ durch partielle Integration fortgeschafft hat:

$$\int \delta^* \mathfrak{H}\, d\tau = \sum_{\lambda,\mu} \Big[-\frac{\partial}{\partial x^\mu}\Big\{\omega\sqrt{-g}\,\gamma^\mu\Big(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\lambda\Big)\chi\Big\}$$
$$- \omega\sqrt{-g}\,\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\lambda}\Big(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x^\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\Big)\chi + \frac{\partial}{\partial x^\mu}\Big(\omega\sqrt{-g}\,\gamma^\mu\frac{ie}{c}\varphi_\lambda\chi\Big)$$
$$- \omega\sqrt{-g}\,\gamma^\mu\frac{ie}{c}\frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\chi\Big]\delta x^\lambda. \tag{34}$$

Hierbei ist davon Gebrauch gemacht, daß der Koeffizient von $\delta^*(\omega\sqrt{-g})$ infolge von (14) verschwindet, ebenso wie derjenige von $\delta^*\chi$ infolge von (15) nach partieller Integration. Es muß also der Faktor von δx^λ in (34) Null sein, und unter Berücksichtigung von (31) und (32) findet man

$$\sum_\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu}\Big\{\frac{c}{i}\,\omega\sqrt{-g}\,\gamma^\mu\Big(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \chi}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\lambda\chi\Big)\Big\}$$
$$+ \sum_\mu \frac{c}{i}\,\omega\sqrt{-g}\,\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\lambda}\Big(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \chi}{\partial x^\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\chi\Big)$$
$$+ \sum_\mu \mathfrak{J}^\mu\Big(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\Big) = 0. \tag{35}$$

Der letzte Term stellt die elektromagnetische Viererkraft auf die Volumeneinheit dar, die geschweifte Klammer im ersten Gliede wäre daher als der Impuls-Energietensor des Elektrons anzusehen, während dann das zweite Glied die vom Gravitationsfeld ausgeübte Viererkraftdichte wäre; nur haben die letztgenannten beiden Größen noch nicht den richtigen Realitätscharakter. Um dies zu erreichen, ersetzen wir $\mathfrak{H}$ durch die Größe $\mathfrak{H}'$, die daraus nach partieller Integration entsteht und die mit ebengleicher Berechtigung als Dichte der Wirkungsfunktion betrachtet werden kann:

$$\mathfrak{H}' = \Big\{\sum_\mu\Big(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \omega}{\partial x^\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\omega\Big)\gamma^\mu - mc\,\omega\Big\}\sqrt{-g}\,\chi, \tag{36}$$

und erhalten

$$\sum_\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu}\Big\{\frac{c}{i}\Big(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \omega}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\lambda\omega\Big)\sqrt{-g}\,\gamma^\mu\chi\Big\}$$
$$+ \sum_\mu \frac{c}{i}\Big(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \omega}{\partial x^\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu\omega\Big)\sqrt{-g}\,\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\lambda}\chi$$
$$+ \sum_\mu \mathfrak{J}^\mu\Big(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\Big) = 0. \tag{37}$$

Durch Bildung des arithmetischen Mittels von (35) und (37) findet man schließlich

$$\sum_\mu \frac{\partial \mathfrak{T}^\mu_\lambda}{\partial x^\mu} + \sum_\mu \frac{e}{2}\left\{\omega \frac{\sqrt{-g}}{i}\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\lambda}\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \chi}{\partial x^\mu} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu \chi\right)\right.$$

$$\left. + \left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \omega}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\mu \omega\right)\frac{\sqrt{-g}}{i}\frac{\partial \gamma^\mu}{\partial x^\lambda}\chi\right\} + \sum_\mu \mathfrak{f}^\mu\left(\frac{\partial \varphi_\lambda}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^\lambda}\right) = 0, \quad (38)$$

mit

$$\mathfrak{T}^\mu_\lambda = \frac{c}{2}\omega\frac{\sqrt{-g}}{i}\gamma^\mu\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \chi}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\lambda \chi\right)$$

$$+ \frac{c}{2}\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \omega}{\partial x^\lambda} + \frac{ie}{c}\varphi_\lambda \omega\right)\frac{\sqrt{-g}}{i}\gamma^\mu \chi, \quad (39)$$

welcher Ausdruck für $g_{\mu\nu} = \delta^\nu_\mu$ mit I, (14) übereinstimmt.

In der klassischen Theorie hat man statt des zweiten Gliedes von (38) einen Term

$$-\frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\mathfrak{T}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\sum_{\mu,\nu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\lambda}\mathfrak{T}_{\mu\nu}. \quad (40)$$

Man könnte versucht sein, durch Abänderung des Tensors $\mathfrak{T}$ aus (39), auch hier den entsprechenden Term auf diese Form zu bringen, indem man die allgemein-kovariante Verallgemeinerung des Flächentensors $T_{\lambda\mu} - T_{\mu\lambda}$ aus I, (16) heranzieht. Dies gelingt jedoch nicht, wie wir jetzt noch zeigen wollen.

Wir wählen ein Koordinatensystem, für das im betrachteten Punkte die $g_{\mu\nu} = \delta^\nu_\mu$ sind und das überdies dortselbst geodätisch ist. Es gelten hier die Gleichungen (1) für zwei unendlich benachbarte Punkte, so daß wir sie auch dann noch anwenden dürfen, wenn die γ_μ einmal differenziert werden sollen. Durch genau dieselben Überlegungen, die in I von (14) zu (16) führten, erhalten wir jetzt

$$\frac{2}{c}(T_{\lambda\mu} - T_{\mu\lambda})_{\lambda\neq\mu} = -\frac{h}{2\pi}\sum_{\substack{\nu \\ \lambda\neq\nu\neq\mu}}\left(\frac{\partial \omega}{\partial x^\nu}\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\chi + \omega\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu\frac{\partial \chi}{\partial x^\nu}\right), \quad (41)$$

und für die Divergenz hiervon

$$\frac{2}{c}\sum_\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu}(T_{\lambda\mu} - T_{\mu\lambda})$$

$$= -\frac{h}{2\pi}\sum_{\substack{\mu,\nu \\ \lambda\neq\nu\neq\mu\neq\lambda}}\left\{\frac{\partial \omega}{\partial x^\nu}\frac{\partial(\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu)}{\partial x^\mu}\chi + \omega\frac{\partial(\gamma_\mu\gamma_\lambda\gamma_\nu)}{\partial x^\mu}\frac{\partial \chi}{\partial x^\nu}\right\}. \quad (42)$$

Aus der Tatsache, daß hier die $\varphi_{\mu\nu}$, die in (39) vorkommen und ja nicht durch die besondere Wahl des Koordinatensystems wegtransformiert

werden können, fortgefallen sind, schließt man, daß es nicht möglich sein kann, durch Zusatz eines antisymmetrischen Terms

$$\text{Konst.}\ (\mathfrak{T}^{\lambda\mu} - \mathfrak{T}^{\mu\lambda})$$

zu unserem ursprünglichen Tensor $\mathfrak{T}^{\lambda\mu}$ aus (39) die Viererkraftdichte des Gravitationsfeldes auf die Form (40) zu bringen.

Zusatz bei der Korrektur. Um die richtigen Realitätseigenschaften der $\mathfrak{j}^{\mu}$ und $\mathfrak{T}_{\lambda}^{\mu}$ nachweisen zu können, wählen wir das Koordinatensystem (x^1, x^2, x^3 reell, x^4 rein imaginär) so, daß

$$g\,g^{44} = 1, \quad g^{4k} = 0 \quad (k = 1, 2, 3) \tag{43}$$

wird. Dies muß im allgemeinen möglich sein, da wir vier Raumzeitfunktionen (die neuen Koordinaten als Funktionen der alten) beliebig wählen können und die linken Seiten in (43) nicht etwa sämtliche Komponenten eines Tensors, oder gar mehrerer Tensoren, bilden. Sodann setzen wir versuchsweise

$$\gamma^4 = \frac{1}{\sqrt{g}}\,\gamma_4^0, \quad \gamma^k = \sum_{m=1}^{3} a_m^k\,\gamma_m^0, \tag{44}$$

wo die γ_μ^0 ($\mu = 1, 2, 3, 4$) konstante Hermitesche Matrizen bedeuten, die den Gleichungen (1) genügen, während die a_m^k ($k, m = 1, 2, 3$) „gewöhnliche" Raumzeitfunktionen sein sollen. Die zweite Gleichung (4) ist dann nach (43), (44) für $\mu = 4$, $\nu = 1, 2, 3, 4$ identisch erfüllt. Für $\mu, \nu = 1, 2, 3$ erhalten wir

$$g^{kl} = \sum_{m=1}^{3} a_m^k\,a_m^l \quad (k, l = 1, 2, 3). \tag{45}$$

Da die den g^{kl} ($k, l = 1, 2, 3$) entsprechende quadratische Differentialform (das räumliche Linienelement) positiv-definit ist, ist (45) durch reelle a_m^k erfüllbar, wie man unmittelbar erkennt, indem man für einen bestimmten Punkt durch Koordinatentransformation $g^{kl} = \delta_k^l$ macht. Also sind alle γ^μ ebenso wie die γ_μ^0 hermitesch. Von den neun Funktionen a_m^k sind durch (45) nur sechs bestimmt. Die drei übrigen genügen gerade, die Bedingung (30) zu befriedigen, die für unseren Fall nach (44) durch die drei Gleichungen

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{\partial\, a_m^k \sqrt{g}}{\partial\, x^k} = 0 \quad (m = 1, 2, 3) \tag{46}$$

ausgedrückt wird. Aus (15) folgt jetzt durch Multiplikation mit γ_4^0

$$\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial w}{\partial x^4}+\frac{ie}{c}\varphi_4 w\right)\frac{1}{\sqrt{g}}+\sum_{k=1}^{3}\left(-\frac{h}{2\pi}\frac{\partial w}{\partial x^k}+\frac{ie}{c}\varphi_k w\right)\gamma^k\gamma_4^0 - mcw\gamma_4^0=0, \tag{47}$$

und aus (14), wenn man $\chi=\gamma_4^0\psi$ setzt,

$$\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \psi}{\partial x^4}+\frac{ie}{c}\varphi_4\psi\right)\frac{1}{\sqrt{g}}+\sum_{k=1}^{3}\gamma^k\gamma_4^0\left(\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \psi}{\partial x^k}+\frac{ie}{c}\varphi^k\psi\right)-mc\gamma_4^0\psi. \tag{48}$$

Da wegen (44) auch die $i\gamma^k\gamma_4^0$ ($k=1, 2, 3$) hermitesch sind, sind (47) und (48) zueinander konjugiert-komplexe Gleichungen und es kann daher w zu $\psi=\gamma_4^0\chi$ konjugiert-komplex gewählt werden. Machen wir dann noch für einen bestimmten Punkt durch Koordinatentransformation $g^{\mu\nu}=\delta_\mu^\nu$, so kann man die richtigen Realitätsverhältnisse ebenso wie im spezial-relativistischen Falle dartun, da ja die Ableitungen der γ^μ in den $\mathfrak{j}^\mu$ und $\mathfrak{T}_\lambda^\mu$ nicht vorkommen. Führen wir jetzt eine beliebige Koordinatentransformation aus, so bleiben die Realitätsverhältnisse natürlich richtig.

Die kanonischen Transformationen aber sind nach § 2 auf eine enge Gruppe zu beschränken. Wir können daher für gegebene $g_{\mu\nu}$ nicht ein beliebiges, ihnen nach (2) entsprechendes System der γ_μ annehmen, sondern müssen es, so wie wir es jetzt getan haben, bestimmen, und haben dann nur noch die Wahl zwischen denjenigen, die hieraus durch Koordinatentransformationen sowie durch die nach § 2 zugelassenen kanonischen Transformationen entstehen. Auf gewisse formelle Fragen, die sich hieran knüpfen, können wir jetzt nicht eingehen.

Zur Deutung der Bandenspektren II.

Von **R. de L. Kronig** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juni 1928.)

Mit Hilfe eines Approximationsverfahrens wird das zweiatomige Molekül nach der Wellenmechanik behandelt und die Natur der Eigenfunktionen, die Lage der Terme sowie das Auftreten von Übergängen diskutiert. Insbesondere werden einige ergänzende Bemerkungen über die in einer früheren Arbeit erörterten Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen gemacht. Aus der Untersuchung ergibt sich erstens ein Ausdruck für die Abhängigkeit der Dublettaufspaltung von den Rotationsquantenzahlen, die von der Möglichkeit einer zur Kernverbindungslinie parallelen oder antiparallelen Lage des Drehimpulses der Elektronen herrührt; zweitens eine Deutung der als Störungen bezeichneten Abweichungen einzelner Terme von den aus Termformeln berechneten Werten, wie sie in vielen Bandenspektren bei bestimmten Kombinationen der Elektronen-, Oszillations- und Rotationsquantenzahlen empirisch festgestellt sind. Endlich gelangt man zu einer Erklärung für die von Henri entdeckte Erscheinung der Prädissoziation, namentlich zu einer Abschätzung der Lebensdauer des prädissoziierten Moleküls. Soweit das möglich, wird die Theorie mit der Erfahrung verglichen und gleichzeitig darauf hingewiesen, wo eine Erweiterung des experimentellen Materials wünschenswert ist.

Einleitung. Zu den Erscheinungen in den Bandenspektren zweiatomiger Moleküle, die bisher von theoretischer Seite wenig Beachtung gefunden haben, gehören vor allem die als Störungen bezeichneten Unregelmäßigkeiten im Termverlauf, die in der Nähe bestimmter Kombinationen der Elektronen-, Oszillations- und Rotationsquantenzahlen auftreten, sowie das von Henri* entdeckte Phänomen der Prädissoziation, welches sich darin äußert, daß für gewisse Elektronen- und Oszillationszustände mancher Moleküle die Kernrotation nicht mehr quantisiert ist. Wir wollen in § 1 das zweiatomige Molekül nach einem Näherungsverfahren allgemein wellenmechanisch behandeln, um dann in § 2 die Störungen, in § 3 die Prädissoziation mit Hilfe der Störungstheorie zu deuten.

§ 1. Behandlung des zweiatomigen Moleküls nach der Wellenmechanik. Zur Beschreibung des zweiatomigen Moleküls bedienen wir uns hier derselben Koordinaten, die schon in einer früheren Arbeit** benutzt wurden. Wir führen zwei rechtwinklige Koordinaten-

* V. Henri und M. Teves, Nature **114**, 894, 1924. V. Henri, Structure des Molécules, 1925. V. Henri und P. Wurmser, Journ. de phys. **8**, 289, 1927.

** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928; im folgenden als l. c. I zitiert.

systeme ein, ein festes xyz und ein bewegliches $\xi\eta\zeta$. Den Schwerpunkt der Kerne legen wir in den gemeinsamen Koordinatenanfangspunkt, indem wir die kleinen Schwingungen dieses Schwerpunktes infolge der Elektronenbewegung vernachlässigen. Der Abstand der Kerne sei R, die ζ-Achse gehe durch einen von ihnen, während die $\xi\zeta$-Ebene so durch das erste Elektron gelegt gedacht sei, daß es ein positives ξ hat. Die Lage dieses Elektrons im bewegten System ist durch zwei Koordinaten ξ_1, ζ_1 bestimmt, die der übrigen Elektronen durch je drei, ξ_r, η_r, ζ_r, während die relative Lage der beiden Koordinatensysteme durch die Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ beschrieben wird. (ϑ Winkel von der z- zur ζ-Achse, φ Winkel von der positiven Knotenlinie zur ξ-Achse im positiven Sinne um die ζ-Achse, ψ Winkel von der x-Achse zur positiven Knotenlinie im positiven Sinne um die z-Achse.) Von einem Eigendrehimpuls der Elektronen und Kerne wollen wir vorläufig absehen, so daß wir die Teilchen als Punktladungen behandeln.

Die Schrödingersche Differentialgleichung für dieses System ist ein komplizierter Ausdruck, der sich in folgender Form schreiben läßt:

$$\left\{\Delta_{\xi\eta\zeta R\varphi} + \frac{\mu}{M}\Delta_R + \frac{\mu}{MR^2}\Delta_{\vartheta\varphi\psi} + \frac{\mu}{MR^2}\delta_{\xi\eta\zeta\vartheta\varphi\psi} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W - V(\xi,\eta,\zeta,R)]\right\} U = 0. \qquad (1)$$

Darin ist $\Delta_{\xi\eta\zeta R\varphi}$ ein in den ersten und zweiten Ableitungen der beigefügten Variablen linearer Operator, mit Koeffizienten, die von diesen Variablen selber abhängen. Seine genaue Form ist für das Folgende unwesentlich; er hat jedoch drei wichtige Eigenschaften: Er enthält R, aber keine Ableitung nach R; er enthält φ selbst nicht, sondern nur Ableitungen nach φ; er ist invariant gegen eine Transformation bei der η durch $-\eta$, φ durch $-\varphi$ ersetzt wird, während die Variablen ξ, ζ, R ungeändert bleiben. Die Operatoren Δ_R und $\Delta_{\vartheta\varphi\psi}$ sind gegeben durch

$$\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R}\frac{\partial}{\partial R},$$

$$\Delta_{\vartheta\varphi\psi} = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos^2\vartheta}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - \frac{2\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi\,\partial\psi} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}.$$

Der Operator $\delta_{\xi\eta\zeta\vartheta\varphi\psi}$ endlich hat die Form

$$\delta_{\xi\eta\zeta\vartheta\varphi\psi} = A_{\xi\eta\zeta}C_{\vartheta\varphi\psi} + B_{\xi\eta\zeta\varphi}D_{\vartheta\varphi\psi}$$

mit

$$A_{\xi\eta\zeta} = 2\left[\xi_1\frac{\partial}{\partial\xi_1} - \xi_1\frac{\partial}{\partial\zeta_1} + \sum_r\left(\xi_r\frac{\partial}{\partial\xi_r} - \xi_r\frac{\partial}{\partial\zeta_r}\right) + \frac{\zeta_1}{\xi_1}\right], \qquad (2)$$

$$B_{\xi\eta\zeta\varphi} = -2\left[\sum_r\left(\eta_r\frac{\partial}{\partial\xi_r}-\xi_r\frac{\partial}{\partial\eta_r}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{\xi_1}{\xi_1}\sum_r\left(\xi_r\frac{\partial}{\partial\eta_r}-\eta_r\frac{\partial}{\partial\xi_r}\right)-\frac{\xi_1}{\xi_1}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right], \qquad (3)$$

$$C_{\vartheta\varphi\psi} = \sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}+\frac{\cos\vartheta\cos\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\psi},$$

$$D_{\vartheta\varphi\psi} = \cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta}-\frac{\cos\vartheta\sin\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}+\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\psi}.$$

Es bedeutet ferner W den Eigenwert, $V(\xi,\eta,\zeta,R)$ die von den Winkeln unabhängige potentielle Energie, μ die Elektronenmasse, $M=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ die reduzierte Kernmasse.

Zur Lösung unserer Gleichung wollen wir ein Verfahren benutzen, das zuerst von Slater* vorgeschlagen und schon von Born und Oppenheimer** verwendet worden ist. Wir gehen zu diesem Zwecke von einer Funktion U^0 aus, die eine von (1) etwas verschiedene Differentialgleichung befriedigt, also eine angenäherte Lösung von Gleichung (1), und zwar von der Form

$$U^0_{kljnm} = \text{const}\,[f_{kn}(\xi,\eta,\zeta,R)\,\Omega_{kljn}(R)\,\Theta_{jnm}(\vartheta)\,e^{i(n\varphi+m\psi)}$$
$$\pm f_{k-n}(\xi,\eta,\zeta,R)\,\Omega_{kljn}(R)\,\Theta_{j-nm}(\vartheta)\,e^{i(-n\varphi+m\psi)}] \qquad (4)$$

darstellt. Die Funktionen f, Ω, Θ sollen im Bereiche ihrer Variablen eindeutig und endlich sein und den Differentialgleichungen

$$\left\{\Delta_{\xi\eta\zeta R\varphi}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E_{k\pm n}(R)-V(\xi,\eta,\zeta,R)]\right\}f_{k\pm n}(\xi,\eta,\zeta,R)\,e^{\pm in\varphi}=0, \quad (5)$$

$$\left\{\Delta_R-\frac{\sigma_{jn}}{R^2}+\frac{8\pi^2M}{h^2}[W^0_{kljn}-E_{kn}(R)]\right\}\Omega_{kljn}(R)=0, \quad (6)$$

$$(\Delta_{\vartheta\varphi\psi}+\sigma_{j\pm nm})\,\Theta_{j\pm nm}(\vartheta)\,e^{i(\pm n\varphi+n\psi)}=0 \quad (7)$$

genügen. Von diesen ist die erste eine Gleichung für die Bewegung der Elektronen bei festgewähltem Kernabstand R. Ihre mit R stetig veränderlichen Eigenwerte E fungieren in der folgenden Gleichung, die die Bewegung der Kerne bestimmt, als potentielle Energie. Die letzte Gleichung schließlich ist die des symmetrischen Kreisels und entspricht der Kernrotation.

Aus Gleichung (7) folgt zunächst (l. c. I.), daß j, n und m ganzzahlige Werte haben, und zwar j und n positiv ganzzahlige ein-

* J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 423, 1927.

** M. Born und R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

schließlich Null mit der Bedingung $n \leqq j$, m alle ganzzahligen mit der Bedingung $|m| \leqq j$; ferner daß

$$\sigma_{jnm} = \sigma_{j-nm} = \sigma_{jn} = j(j+1) - n^2 \tag{8}$$

und $\Theta_{j \pm n m}(\vartheta)$ die l. c. I näher beschriebene hypergeometrische Funktion mit der Eigenschaft

$$\Theta_{jnm}(\pi - \vartheta) = (-1)^{j+n+m} \Theta_{j-nm}(\vartheta) \tag{9}$$

ist. Wir wollen sie so normieren, daß

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, \Theta^2_{j \pm n m}(\vartheta) = 1. \tag{10}$$

j mißt dabei den Gesamtdrehimpuls des Moleküls, n den Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungslinie.

Daß Gleichung (5) durch eine Funktion, die in der angedeuteten Weise von φ abhängt, befriedigt werden kann, folgt daraus, daß der in ihr vorkommende Operator nur die Ableitungen nach φ, nicht aber φ selber enthält. Da er ferner keine Ableitungen nach R enthält, bekommt man bei bestimmtem n und festgehaltenem R, entsprechend den durch den Index k unterschiedenen Elektronenzuständen, die den gleichen Drehimpuls um die Kernverbindungslinie haben, eine Reihe von Eigenwerten $E_{kn}(R)$, die noch Funktionen von R sind. Ersetzt man in Gleichung (5) φ durch $-\varphi$, so folgt aus der dritten, oben erwähnten Eigenschaft des Operators $\Delta_{\xi\eta\zeta R\varphi}$, daß

$$E_{k-n}(R) = E_{kn}(R), \tag{11}$$

$$f_{k-n}(\xi, \eta, \zeta, R) = \pm f_{kn}(\xi, -\eta, \zeta, R) \tag{12}$$

ist. Die Eigenfunktionen f_{kn} sind orthogonal. Da man sie mit einer beliebigen Funktion von R allein multiplizieren darf, ohne ihre Eigenschaft, Lösungen von Gleichung (5) zu sein, zu zerstören, kann man sie für jeden Wert R auf 1 normieren, so daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi_1 \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \, f^2_{k \pm n}(\xi, \eta, \zeta, R) = 1. \tag{13}$$

Die Größe $E_{kn}(R)$ spielt nun, wie gesagt, in Gleichung (6) die Rolle der potentiellen Energie der Kerne, und wenn sie für einen gewissen Wert R ein Minimum hat, liefert Gleichung (6) die zu dem Elektronenzustand kn gehörigen Oszillations- und Rotationsniveaus $W^0_{klj_n}$, wobei l die Oszillationsquantenzahl bedeutet. Wesentlich ist dabei, daß, da $E_{kn}(R)$ im allgemeinen keinerlei Unregelmäßigkeiten in seinem Verlauf aufweisen wird, auch die zu-

gehörigen Oszillations- und Rotationsniveaus in dieser Näherung ganz regelmäßig aufeinander folgen, wie Fues* für besondere Formen der potentiellen Energie der Kerne gezeigt hat. Die Eigenfunktionen $\Omega_{klj n}$ seien ebenfalls normiert, d. h. es sei

$$\int_0^\infty R^2\, dR\, \Omega_{klj n}^2 (R) = 1. \tag{14}$$

Die Funktionen U^0 sind orthogonal. Durch geeignete Wahl der Konstanten in Gleichung (4) können sie auf 1 normiert werden, wozu die Konstante nach den Gleichungen (13), (14), (10) für $n \neq 0$ gleich $1/\sqrt{2}$, für $n = 0$ gleich $^1/_2$ gesetzt werden muß.

Gleichung (1) hat die Eigenschaft, gegenüber der Transformation

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi} = \xi, \quad \bar{\eta} = -\eta, \quad \bar{\zeta} = \zeta, \quad \bar{R} = R, \\ \bar{\vartheta} = \pi - \vartheta, \quad \bar{\varphi} = 2\pi - \varphi, \quad \bar{\psi} = \pi + \psi, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

die eine Spiegelung aller Teilchen (Elektronen und Kerne) am Koordinatenanfangspunkt bedeutet, invariant zu sein. Hieraus folgt sofort, daß ihre Lösungen, soweit sie nicht andere Entartungen außer der räumlichen aufweisen, bei jener Transformation ungeändert bleiben oder nur ihr Vorzeichen wechseln. Dies ist ganz analog dem von Wigner** untersuchten Verhalten der Eigenfunktionen der Atome. Wir wollen im folgenden, je nachdem das Vorzeichen dasselbe bleibt oder nicht, von geraden und ungeraden Termen reden. Nun ändern sich aber unsere angenäherten Lösungen (4) bei der Transformation (15) ebenfalls nicht oder wechseln nur das Vorzeichen, wie aus den Gleichungen (12) und (9) folgt. Da die exakten Lösungen von Gleichung (1) aus den angenäherten stetig hervorgehen, können wir ihre Eigenschaften gegenüber der Transformation (15) aus letzteren ablesen. Die Lösungen (4) aber werden bei der Transformation (15) nach den Gleichungen (12) und (9) mit dem Faktor

$$(-1)^{\alpha+\gamma+j+n}$$

multipliziert, wobei α gleich 0 oder 1 ist, je nach der Natur von f, γ dagegen gleich 0 oder 1 entsprechend dem oberen oder unteren Vorzeichen in Gleichung (4). Für $n = 0$ verschwindet insbesondere die Lösung (4) mit den $--$-Zeichen, so daß hier γ stets gleich 0 ist. Die beiden Lösungen (4) gehören zu demselben Eigenwert. Eine von ihnen entspricht einem geraden Term, die andere einem ungeraden Term,

---

* E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624; **45**, 601, 1927.

und wir wollen sie im folgenden durch $+n$ und $-n$ unterscheiden: $U^0_{klj\pm nm}$. Für $n = 0$ entspricht die eine übrigbleibende Lösung für aufeinander folgende j-Werte abwechselnd einem geraden und einem ungeraden Term; ihren Charakter können wir durch $+0$ oder -0 andeuten.

Für Moleküle mit zwei gleichen Kernen ist die Gleichung (1) auch gegen die Transformation

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= \xi, \quad \bar{\eta} = -\eta, \quad \bar{\zeta} = -\zeta, \quad \bar{R} = R, \\ \bar{\vartheta} &= \pi - \vartheta, \quad \bar{\varphi} = \pi - \varphi, \quad \bar{\psi} = \pi + \psi, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

d. h. gegen eine Vertauschung der beiden Kerne invariant, was wieder bewirkt, daß die Lösungen dabei ungeändert bleiben oder nur ihr Vorzeichen wechseln und folglich in zwei Klassen, die symmetrischen und die antisymmetrischen Lösungen, zerfallen, wie von Hund* gezeigt worden ist. Die angenäherten Lösungen (4) werden dabei mit dem Faktor

$$(-1)^{\beta+\gamma+j}$$

multipliziert, wobei β 0 oder 1 ist, je nach der Natur von f. Hieraus erhellt der Zusammenhang der Eigenschaften der Lösungen von Gleichung (1) in bezug auf die beiden Transformationen (15) und (16).

Für die Kombinationen der Terme gilt die Auswahlregel: Es kombinieren nur gerade und ungerade Terme. Sie bildet das Seitenstück zur Laporteschen Regel für Atome, die sich auch auf diese Form bringen läßt, wenn man definiert, daß die Terme als gerade oder ungerade zu bezeichnen seien, je nachdem die Summe der Azimutalquantenzahlen der Elektronen gerade oder ungerade ist, was ihrem Verhalten gegenüber Spiegelung am Koordinatenanfangspunkt entspricht. Bei Molekülen mit zwei gleichen Kernen kommt bekanntlich noch die von Hund aufgestellte Auswahlregel hinzu: Es kombinieren symmetrische nur mit symmetrischen, antisymmetrische nur mit antisymmetrischen Termen.

Die hier erörterten Einschränkungen der Kombinationsmöglichkeiten der Terme wurden im wesentlichen schon l. c. I formuliert, indem dort das Verhalten der Näherungslösungen gegenüber der Transformation

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= \xi, \quad \bar{\eta} = -\eta, \quad \bar{\zeta} = \zeta, \quad \bar{R} = R, \\ \bar{\vartheta} &= \pi - \vartheta, \quad \bar{\varphi} = \pi - \varphi, \quad \bar{\psi} = \pi + \psi \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

untersucht wurde**. Das hat den Nachteil, daß man nicht begründen kann, warum die oben abgeleitete Auswahlregel, solange nicht die

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

** Auf die Vorteile, welche die Verwendung der Transformation (15) mit sich bringt, haben mich auch die Herren Wigner und Pauli aufmerksam gemacht.

Invarianz der Gleichung (1) gegenüber Spiegelung etwa durch äußere Einflüsse (elektrisches Feld) zerstört wird, auch bei beliebiger Abweichung der exakten von den Näherungslösungen streng gültig bleibt, da die Gleichung (1) gegenüber der Transformation (17) nicht invariant ist, während nach dem hier verwendeten Verfahren vor allem auch folgt, daß der Eigendrehimpuls der Elektronen, selbst wenn er mit der übrigen Bewegung des Elektrons gekoppelt ist, für die Einteilung in gerade und ungerade Terme und die Beschränkung ihrer Kombinationen keine Rolle spielt. Die früher β-symmetrisch genannten Terme sind gerade oder ungerade, je nachdem n gerade oder ungerade ist, während bei den als β-antisymmetrisch bezeichneten das Umgekehrte gilt. Auf diese Weise geht dann die l. c. I angeführte Form der Auswahlregel in die in dieser Arbeit gegebene über. Das l. c. I erwähnte Auftreten von Satelliten bei den OH-Banden dürfte von äußeren Einwirkungen herrühren.

§ 2. Die Störungen. Die Differentialgleichung, der die angenäherte Lösung (4) genügt, unterscheidet sich, wie man unter Benutzung von Gleichungen (5) bis (8), (11) leicht feststellt, von der Gleichung (1) durch die zusätzlichen Glieder:

$$-\frac{\mu}{M}\Big[\Big(\frac{\partial^2 f_{kn}}{\partial R^2}\Omega_{kljn}+2\frac{\partial f_{kn}}{\partial R}\frac{\partial \Omega_{kljn}}{\partial R}+\frac{2}{R}\frac{\partial f_{kn}}{\partial R}\Omega_{kljn}\Big)\Theta_{jnm}e^{i(n\varphi+m\psi)}$$

$$\pm\Big(\frac{\partial^2 f_{k-n}}{\partial R^2}\Omega_{kljn}+2\frac{\partial f_{k-n}}{\partial R}\frac{\partial \Omega_{kljn}}{\partial R}$$

$$+\frac{2}{R}\frac{\partial f_{\kappa-n}}{\partial R}\Omega_{kljn}\Big)\Theta_{j-nm}e^{i(-n\varphi+m\psi)}\Big]-\frac{\mu}{MR^2}\delta_{\xi\eta\zeta\vartheta\varphi\psi}U^0_{kljnm}.$$

Da die Funktionen U^0 orthogonal und normiert sind, können wir diese Glieder nach den Eigenfunktionen U^0 entwickeln, was in der Gleichung für $U^0_{klj\pm nm}$ ergibt:

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\sum_{k'\ldots m'}[v(klj\pm nm,\ k'l'j'n'm')U^0_{k'l'j'n'm'}$$

$$+v(klj\pm nm,\ k'l'j'-n'm')U^0_{k'l'j'-n'm'}].$$

Dann bilden die Koeffizienten v die Matrixelemente der Störungsenergie*. Unter Benutzung von Gleichungen (10) und (12)

* Ich verdanke Herrn Pauli die Bemerkung, daß es für die Anwendung des Störungsverfahrens gar nicht wesentlich ist, die Störungsglieder in der Form Operator . U^0 schreiben zu können, was zwar gewöhnlich, aber nicht hier der Fall ist.

zeigt es sich, daß nur folgende Matrixelemente v von Null verschieden sind:

$$v(klj\,n\,m,\ k'l'j\,n\,m) = v(klj - n\,m,\ k'l'j - n\,m)$$
$$= -\frac{h^2}{8\pi^2 M}\int \xi_1 R^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dR\Big(\frac{\partial^2 f_{kn}}{\partial R^2}\,\Omega_{klj\,n}$$
$$+ 2\,\frac{\partial f_{kn}}{\partial R}\,\frac{\partial \Omega_{klj\,n}}{\partial R} + \frac{2}{R}\,\frac{\partial f_{kn}}{\partial R}\,\Omega_{klj\,n}\Big) f_{k'n}\,\Omega_{k'l'j\,n}, \qquad (18)$$

$$v(klj\,n\,m,\ k'l'j\,n \pm 1\,m) = v(klj - n\,m,\ k'l'j - n \mp 1\,m)$$
$$= \frac{h^2}{8\pi^2 M}\sqrt{(j \pm n + 1)(j \mp n)}\int \xi_1 R^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dR$$
$$\cdot\frac{1}{2}\Big[(i\,A_{\xi\eta\zeta} \mp B^{(n\pm 1)}_{\xi\eta\zeta})f_{kn}\Big] f_{k'n\pm 1}\,\frac{1}{R^2}\,\Omega_{kij\,n}\,\Omega_{k'l'j\,n\pm 1}. \qquad (19)$$

Hierin ist $A_{\xi\eta\zeta}$ der Operator (2), $B^{(n\pm 1)}_{\xi\eta\zeta}$ ein Operator, der aus dem Operator (3) entsteht, wenn man statt $\frac{\partial}{\partial \varphi}\ i(n \pm 1)$ setzt. Besondere Beachtung verlangen die Fälle in Gleichung (18) und (19), bei denen n oder n' oder beide gleich 0 sind. Hier verschwinden auch nur die Matrixelemente nicht, die zu zwei geraden oder zu zwei ungeraden Termen gehören. In Gleichung (19) sind die betreffenden Elemente noch mit $\sqrt{2}$ zu multiplizieren.

Wir können unsere Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß überhaupt nur solche Elemente v von 0 verschieden sind, die zu zwei geraden oder zwei ungeraden Termen mit gleichem j und m, und mit $n' = n$ oder $n \pm 1$ gehören. Wenn die Eigenfunktionen des Systems noch andere Symmetrieeigenschaften infolge der Gleichheit von Partikeln besitzen, sieht man leicht ein, daß auch die Matrixelemente v für solche Paare von Zuständen verschwinden, die verschiedenen Symmetriecharakter bezüglich Vertauschung dieser Partikeln (als Punktladungen betrachtet) haben. Da die Kernrotation die Kernschwingung wenig beeinflußt, ändern sich die $\Omega_{klj\,n}$ nur schwach mit j. Die Elemente (18) sind folglich fast unabhängig von j; die Elemente (19) dagegen variieren mit j wesentlich in der durch die Wurzel angezeigten Weise. Zu einer groben Abschätzung der Elemente (18) kommen wir, wenn wir bedenken, daß die Funktionen f und Ω sich um Beträge, die mit ihnen selbst vergleichbar sind, erst dann ändern, wenn man R um Beträge von der Größenordnung des mittleren Kernabstandes R_0 variieren läßt. Das gibt für die Elemente (18) die maximale Größenordnung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 M R_0^2}.$$

Bei den Elementen (19) ist zu bedenken, daß die Glieder des darin auftretenden Operators von der Form von Drehimpulskomponenten der Elektronen in bezug auf das mitbewegte System multipliziert mit $\frac{2\pi}{h}$ sind. Auf f_{kn} ausgeübt, mit $f_{k'n\pm1}$ multipliziert und über $\xi\,\eta\,\zeta$ integriert, geben sie für kleine Werte von n höchstens ein Resultat von der Größenordnung 1. Aus der Integration über R folgt dann für die maximale Größenordnung der Elemente (19)

$$\frac{h^2 j}{8\pi^2 M R_0^2}.$$

Es sind also die Glieder der Störungsmatrix v unter Umständen vergleichbar mit den Energiedifferenzen benachbarter Rotationsniveaus.

Betrachten wir zunächst ein Rotationsniveau, in dessen unmittelbarer Nähe kein anderes Niveau liegt, durch das es gestört werden kann. Dies ist z. B. der Fall für ein Rotationsniveau, das zu einem der tieferen Oszillationszustände der untersten Elektronenkonfiguration gehört, denn hier liegen die einander störenden Zustände, die ja gleiches j haben müssen, mindestens im Abstande zweier Schwingungsniveaus. Dann können wir die Termverschiebungen nach den gewöhnlichen Störungsformeln berechnen. Die Störungsenergie eines Zustandes r ist in erster Näherung gegeben durch die Diagonalglieder der Störungsmatrix:

$$W_r^1 = v(r\,r).$$

Unter Benutzung von Gleichung (18) und Berücksichtigung der Normierung (13) von f_{kn} erhält man hierfür

$$W_{klj\pm n}^1 = \frac{h^2}{8\pi^2 M}\int \xi_1 R^2\, d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dR \left(\frac{\partial f_{kn}}{\partial R}\right)^2 \Omega_{kljn}^2,$$

was von j nahezu unabhängig ist.

In zweiter Näherung ergibt sich für P-Terme ($n = 1$) eine Trennung der Zustände $\pm n$. Es ist nämlich die Störungsenergie zweiter Ordnung

$$W_r^2 = \frac{1}{h}\sum{}' \frac{v(r\,r')\,v(r'\,r)}{\nu(r\,r')}, \tag{20}$$

und für ein Rotationsniveau eines P-Terms geben solche Glieder in der Störungsmatrix einen Beitrag, die zu den Rotationsniveaus mit gleichem j der S-Terme ($n = 0$) führen. Ein solches ist aber entweder ein gerader oder ein ungerader Term, und da von den beiden ursprünglich zusammenfallenden Zuständen j des P-Terms einer ein gerader, der andere ein ungerader Term ist, wird nur für einen der beiden das betreffende Matrix-

element von Null verschieden sein. Deshalb werden für die beiden Zustände j des P-Terms in Gleichung (20) nicht alle Glieder übereinstimmen, und wenn die Nenner nicht sehr von j abhängen, was jedenfalls bei den unteren Schwingungszuständen des tiefsten Elektronenzustandes immer zutrifft, sieht man aus Gleichung (19), daß die Aufspaltung* nach der Formel

$$\Delta \nu = \text{const}\, j(j+1) \tag{21}$$

von j abhängen wird. Und zwar ist für aufeinanderfolgende Werte von j abwechselnd der gerade und der ungerade P-Term der tieferliegende, da ja die Rotationsniveaus der S-Terme abwechselnd gerade und ungerade sind. In entsprechender Weise ergibt sich für Terme mit Drehimpuls n um die Kernverbindungslinie in $2n$-ter Näherung.

$$\Delta \nu = \text{const}\ (j-n+1)(j-n+2)\ldots(j+n).$$

Dabei ist bei gegebenem j die Konstante im allgemeinen um so größer, je schneller das Molekül rotiert, d. h. je kleiner sein Trägheitsmoment, da die Matrixelemente v M im Nenner enthalten.

Nach dem eben Gesagten wird man die größten Aufspaltungen bei Hydridmolekülen erwarten, was auch empirisch zutrifft. Was die Gültigkeit der Formel (21) anbelangt, erwähnen wir als Beispiel die von Shea** analysierten Swanbanden, die vermutlich einem Übergange ${}^3P-{}^3P$ entsprechen. Er stellt die Verschiebungen der Linien von der Normallage, die von der hier betrachteten Aufspaltung des Anfangs- und Endterms herrühren, graphisch als Funktion von j dar und zeigt, daß sie gut auf eine Kurve vom Typus $a \cdot j^2$ passen.

Anders liegen die Verhältnisse unter Umständen bei den höheren Elektronentermen. Denn hier kann es vorkommen, daß zwei Rotationsniveaus, die zu Oszillationszuständen von zwei verschiedenen Elektronenkonfigurationen gehören, und für die das betreffende Element der Störungsmatrix v nicht verschwindet, ganz nahe beieinander liegen. Dann wird aber eine Unregelmäßigkeit im Termverlauf an der betreffenden Stelle eintreten; wir erhalten eine Störung im eigentlichen Sinne. Aus dem bisher Gesagten ergeben sich sofort folgende allgemeine Regeln über das Auftreten solcher Störungen.

1. Für die Rotationsniveaus der unteren Schwingungszustände, die zum Normalzustande des Moleküls gehören, kommen Störungen nicht vor.

---

* Wie Herr Van Vleck mir mitteilt, hat er sich auch mit der Deutung dieser Aufspaltung beschäftigt und hofft darüber in Bälde zu berichten.

** J. Shea, Phys. Rev. **30**, 825, 1927; siehe insbesondere Fig. 4.

Dies scheint empirisch allgemein bestätigt zu sein. Wohl aber können bei stark angeregter Schwingung, wo die Terme des Normalzustandes über die tieferen Schwingungsniveaus eines höheren Elektronenterms übergreifen, Störungen eintreten. Ein Beispiel werden wir unten erwähnen.

2. In der Nähe eines gestörten Terms muß ein anderer Term mit gleichem j und um 0 oder ± 1 verschiedenem n liegen, und zwar ein gerader oder ein ungerader Term, je nachdem, ob der erstgenannte Term gerade oder ungerade ist. Auch werden die einander störenden Terme gleiche Multiplizität haben, also beide Singulett-, Dublett- usw. Terme sein, und, wenn das Molekül zwei gleiche Kerne hat, gegenüber einer Vertauschung dieser Kerne sich beide symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten.

Leider ist es mir nicht gelungen, ein Beispiel zu finden, bei dem die Terme genügend bekannt sind, um eine solche Koinzidenz direkt nachzuweisen. Eine Erweiterung unserer Kenntnis der Cyanbanden, namentlich eine Analyse der roten, dürfte hier neue Aufschlüsse bringen. Dort sind drei Elektronenterme bekannt, ein Term $a\,^2S$, ein höher liegender $b\,^2S$ und dazwischen ein Term ^2P, wobei der Übergang $b\,^2S—a\,^2S$ zur Emission der violetten, der Übergang $^2P—a\,^2S$ zur Emission der roten Banden Anlaß gibt. Der tiefere ^2S-Term ist vermutlich der Normalzustand des Moleküls; bei ihm scheinen Störungen im Termverlauf nur für solche Niveaus bekannt zu sein, die oberhalb von ^2P liegen (z. B. für $l = 11$, $j = 13$*). Der Term $b\,^2S$ weist viele Störungen auf, die wohl ebenfalls hauptsächlich vom ^2P-Term verursacht werden. Doch sind leider die Rotationsniveaus des letzteren immer noch nicht analysiert.

Bei dem Schwingungsniveau $l = 2$ von $b\,^2S$ hat Birge** die Störungen als Funktion von j näher untersucht und gefunden, daß sie sich mit zunehmendem j in immer kleiner werdenden Abständen wiederholen. Auch dies Ergebnis läßt sich auf Grund unserer Deutung leicht verstehen. Stellen wir nämlich die betreffenden Rotationsniveaus durch die ungefähre Formel

$$a + cj(j+1) \tag{22}$$

dar, ferner die Lage der zu den verschiedenen Schwingungsniveaus des störenden Elektronenterms gehörigen Rotationsniveaus durch die ungefähre Formel

$$a' + b'l' + c'j'(j'+1), \tag{23}$$

---

* F. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.

** R. T. Birge, ebenda **11**, 136, 1918; siehe auch Bull. Nat. Res. Counc. Nr. 57, Molecular Spectra in Gases, Fig. 6 auf S. 90.

so muß für die j-Werte, bei denen Störungen auftreten, angenähert gelten

$$a + cj(j+1) = a' + b'l' + c'j(j+1),$$

oder mit neuen Konstanten

$$j(j+1) = A + Bl'.$$

Bildet man die Differenz für l' und $l'+1$, so erhält man für die j-Werte zweier aufeinander folgender Störungen

$$\Delta[j(j+1)] = B.$$

So treten in der Kurve von Birge wohlausgeprägte Störungen auf bei $j = 59, 91, 113, 128$. Es ist $B(91, 59) = 4832$, $B(113, 91) = 4510$, $B(128, 113) = 3630$. Die systematische Änderung in B ist zu verstehen, da ja die Ausdrücke (22) und (23) für große Werte von j versagen.

Es muß ferner noch bemerkt werden, daß bei den ^2S-Termen der CN-Banden* (und übrigens auch bei den negativen Stickstoffbanden**, die von dem ähnlich gebauten N_2^+-Molekül herrühren) im allgemeinen nicht beide Niveaus, die zu jedem j-Wert der Kernrotation gehören, von einer Störung gleichzeitig erfaßt werden. Das ist wohl so zu erklären, daß das Niveau, bei dem der Eigendrehimpuls $s = {}^1/_2$ des Leuchtelektrons antiparallel zu j steht, nur vom Term $^2P_{1/2}$, das Niveau, bei dem s und j parallel stehen, dagegen nur vom Term $^2P_{3/2}$ gestört wird, deren Rotationsniveaus verschieden liegen. Auch werden, allgemeiner, solche Terme einander nicht stören, bei denen die Komponente des Eigendrehimpulses der Elektronen entlang der Kernverbindungslinie verschiedene Werte hat, wie z. B. $^3P_1$ und $^3P_2$.

Endlich noch einige Worte über den Verlauf der Störungen. Wenn zwei Niveaus, die einander stören können, sehr nahe zusammen liegen, wird man den Einfluß aller übrigen Niveaus bei der Störungsrechnung vernachlässigen können. Dann ist es aber möglich, eine exakte Störungsformel anzugeben. Es seien allgemein

$$\left[\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta + W^0 - V\right]U_1^0 - \left(v_{11} - \frac{w_0}{2}\right)U_1^0 - v_{12}U_2^0 = 0, \quad (24)$$

$$\left[\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta + W^0 - V\right]U_2^0 - v_{21}U_1^0 - \left(v_{22} + \frac{w_0}{2}\right)U_2^0 = 0, \quad (25)$$

die Differentialgleichungen, denen die angenäherten Lösungen U_1^0, U_2^0 der beiden Zustände 1 und 2 genügen, $W^0 \pm \frac{w^0}{2}$ die angenäherten Eigenwerte.

---

* F. Jenkins, l. c.

** M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

Wir sehen also, wie gesagt, von den von den übrigen Zuständen herrührenden Störungsgliedern ab. Gesucht sind die exakten Lösungen U und Eigenwerte $W^0 + \frac{w}{2}$, welche die Differentialgleichung

$$\left[\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta + W^0 - V\right]U + \frac{w}{2}U = 0 \tag{26}$$

befriedigen. Wir suchen sie durch den Ansatz

$$U = \alpha_1 U_1^0 + \alpha_2 U_2^0 \tag{27}$$

zu lösen. Durch Multiplizieren von Gleichung (24) und (25) mit α_1 und α_2 und Subtrahieren von Gleichung (26) unter Berücksichtigung von Gleichung (27) findet man, daß α_1 und α_2 zwei homogenen linearen Gleichungen genügen müssen, die nur dann eine von Null verschiedene Lösung haben, wenn die Determinante

$$\begin{vmatrix} v_{11} - \frac{w^0}{2} + \frac{w}{2} & v_{12} \\ v_{21} & v_{22} + \frac{w^0}{2} + \frac{w}{2} \end{vmatrix} = 0$$

ist. Man erhält hieraus zwei Werte für $\frac{w}{2}$, den Abstand der gestörten Terme vom Mittelpunkt der ungestörten, die durch die Formel

$$w = -(v_{11} + v_{22}) \pm \sqrt{(v_{11} - v_{22} - w_0)^2 + 4 v_{12} v_{21}} \tag{28}$$

bestimmt sind.

Für zwei übereinander greifende Systeme von Rotationsniveaus, deren Lage durch die Formeln

$$a + cj(j+1), \tag{29}$$

$$a' + c'j(j+1) \tag{30}$$

gegeben sei, ist w_0 der Abstand der Niveaus mit gleichem j, daher

$$w_0 = (a - a') + (c - c')j(j+1).$$

Es sei nun z. B. $a' - a = 100(c - c') > 0$, was zur Folge hat, daß w_0 besonders klein für $j = 10$ ausfällt, die Störung also in der Nähe dieses Wertes von j stattfindet. Stellen wir dann die Verschiebungen der Terme (29) und (30) infolge der Störung als Funktionen von j graphisch dar, so erhalten wir nach Gleichung (28) Kurven vom Typus der in Fig. 1 gezeigten, wobei die ausgezogene Kurve sich auf die Terme (29) und die punktierte auf die Terme (30) bezieht. Die Ähnlichkeit mit den experimentell gefundenen Kurven* liegt auf der Hand.

* F. Jenkins, l. c. Dieser Verfasser macht auch auf die Ähnlichkeit der Störungskurve mit einer Resonanzkurve aufmerksam.

§ 3. Die Prädissoziation. Bisher war stets die Rede von diskreten Quantenzuständen des Moleküls. Es wird aber für einen gegebenen Elektronenzustand bei fortgesetzter Vermehrung der Kernschwingungsenergie das Molekül schließlich in getrennte Atome zerfallen; d. h. an die Reihe der diskreten Schwingungszustände l schließt sich ein kontinuierlicher Eigenwertbereich E an. Es kann nun vorkommen, daß die diskreten Schwingungsniveaus, die sich nach unserem Näherungsverfahren für einen Elektronenzustand kn ergeben, insgesamt oder zum Teil Energiewerte haben, die für einen anderen Elektronenzustand $k'n'$ schon zum kontinuierlichen Eigenwertgebiet der Kernschwingung gehören. Dann besteht energetisch die Möglichkeit für das Molekül, unter Übergang von dem ersten in den zweiten

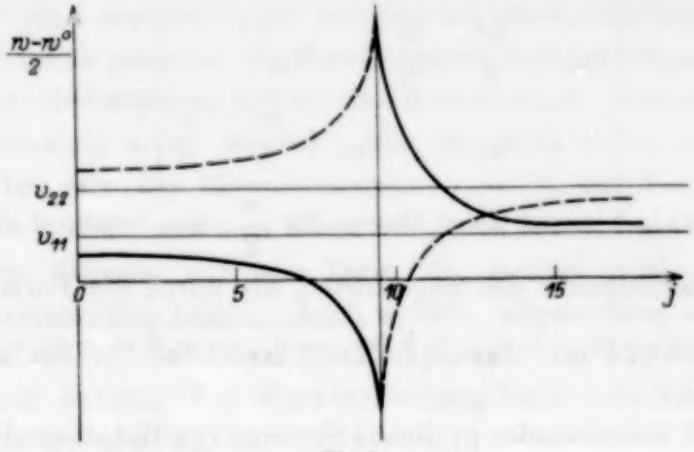


Fig. 1.

Elektronenzustand strahlungslos in Atome zu dissoziieren. Ein solcher Prozeß gehört in die Klasse von Erscheinungen, die schon von Wentzel* und Fues** eingehend untersucht worden sind.

In der zuerst erhaltenen Näherung (4) kommen zwar solche Übergänge noch nicht vor, denn hier haben wir ja in der Zeit rein periodische Lösungen mit einer den Eigenwerten W^0_{kljn} entsprechenden Frequenz. Fügt man aber die Störungsglieder v hinzu, so werden Übergänge ermöglicht. Um die Zahl Z der pro Zeiteinheit pro Molekül stattfindenden Zerfallsprozesse zu berechnen, bei denen das Molekül vom Zustand $kljnm$ in den Elektronenzustand $k'n'$ übergeht, können wir uns einer von

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 524, 1927; siehe auch Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

** E. Fues, ZS. f. Phys. **43**, 726, 1927.

Wentzel* angegebenen, auch hier gültigen Formel bedienen. Sie lautet für unser System:

$$Z = \frac{4\pi^2}{h} \sum_{j'm'} v^2 (k l j n m, k' E j' n' m'). \tag{31}$$

Die betreffenden Elemente von v erhält man einfach, indem man in die Gleichung (18) und (19) statt $\Omega_{k' l' j' n'}$ die zum Energiewert E des kontinuierlichen Bereiches gehörige Eigenfunktion $\Omega_{k' E j' n'}$ einführt. Diese ist dabei so zu normieren, daß

$$\frac{1}{\Delta E} \int_0^\infty R^2 \, dR \left[\int_{E}^{E+\Delta E} \Omega_{k' E j' n'} \, dE \right]^2 = 1$$

ist.

Es ergibt sich wieder, daß $j' = j$, $m' = m$ sein muss, um überhaupt nicht verschwindende Matrixelemente zu erhalten, so daß sich die Summe in Gleichung (31) auf ein Glied reduziert:

$$Z = \frac{4\pi^2}{h} v^2 (k l j n m, k' E j n' m). \tag{32}$$

Ferner muß $n' = n$ oder $n \pm 1$ sein, d. h. strahlungslose Übergänge kommen in erster Näherung nur zwischen Elektronentermen vor, deren n sich um 0 oder ± 1 unterscheidet. Auch das Verhalten der Eigenfunktionen bei Spiegelung und bei Vertauschung gleicher Partikeln ist hier zu beachten.

Um die Matrixelemente v abzuschätzen, bedient man sich für $\Omega_{k' E j n'}$ seiner asymptotischen Darstellung:

$$\Omega_{k' E j n'} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{d\sigma}{dE}} \frac{\cos(\sigma R - \tau)}{R}, \quad \sigma = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2ME}, \tag{33}$$

wobei E von der Grenze des kontinuierlichen Spektrums gemessen ist, also die translatorische Energie der Kerne in bezug auf ihren Schwerpunkt nach dem Zerfall bedeutet, während τ eine Phasenkonstante darstellt. Dann wird z. B.:

$$\begin{aligned} &v(k l j n m, k' E j n \pm 1 m) \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 M} \sqrt{(j \pm n + 1)(j \mp n)} \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{d\sigma}{dE}} \int \xi_1 R^2 \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dR \\ &\cdot \frac{1}{2} \left[(i A_{\xi\eta\zeta} \mp B_{\xi\eta\zeta}^{(n \pm 1)}) f_{k n} \right] f_{k' n \pm 1} \frac{\Omega_{k l j n} \cos(\sigma R - \tau)}{R^3}. \end{aligned}$$

* G. Wentzel, l. c.

Der Operator, ausgeübt auf f_{kn}, multipliziert mit $f_{k'n\pm1}$ und integriert über $\xi\eta\zeta$ kann, wie bei der Abschätzung im Bereich der diskreten Eigenwerte von der Größenordnung 1 sein. Die Integration über R gibt maximal ein Resultat von der Größenordnung $R_0^{-3/2}$, wobei R_0 wieder den mittleren Kernabstand bezeichnet, so daß wir schätzungsweise haben

$$v(klj\,n\,m, k'Ej\,n\pm1\,m) \sim \frac{h^2 j}{8\pi^2 M R_0^2}\sqrt{\frac{2R_0}{\pi}\frac{d\sigma}{dE}}.$$

Einsetzen in Gleichung (32) ergibt

$$Z \sim \frac{hj^2}{8\pi^2 M R_0^2}\left(\sqrt{\frac{2}{ME}}\frac{h}{R_0}\right),$$

also von der Größenordnung der Rotationsfrequenz multipliziert mit j und einem Faktor. Dieser ist etwa 1 für $R_0 = 10^{-8}$ cm, eine reduzierte Kernmasse fünfmal so groß wie die des Wasserstoffatoms, und eine Energie E von einigen Zehntel Volt.

Dies bedeutet, daß unter günstigen Umständen das Molekül mit erheblicher Wahrscheinlichkeit innerhalb einer Zeit von der Größenordnung der Rotationsperiode zerfallen kann. Dann wird die Rotation nicht mehr quantisiert sein, wohl aber noch die 10- bis 100mal schnellere Kernschwingung, ganz wie es von Henri** bei S_2 gefunden worden ist.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule.

** V. Henri, l. c.

Über die kurzwellige ultrarote Absorption künstlichen und natürlichen Sylvins.

Von **Clemens Schaefer** und **Carl Bormuth** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1928.)

Schon vor langen Jahren hat H. Rubens* gefunden, daß natürliches Sylvin bei 3,23 μ und 7,23 μ ziemlich scharfe Absorptionsstreifen besitzt; später hat W. W. Coblentz** und ganz kürzlich O. Reinkober*** diesen Befund noch einmal verifiziert.

Während man früher, als man über die Zahl der ultraroten Eigenschwingungen zweiatomiger Kristalle noch keine festen theoretischen Anschauungen hatte, in dieser kurzwelligen Absorption nichts besonderes fand, ist diese jetzt deswegen sehr auffallend, weil die eine ultrarote Eigenschwingung, die dem zweiatomigen Sylvin zukommt, bei etwa 63 μ liegt. Es könnte sich also bei der kurzwelligen Absorption entweder nur um Oberschwingungen oder um die Wirkung von Verunreinigungen handeln.

Wie Reinkober bemerkt, würden die beiden Absorptionsstellen, wenn man sie als Oberschwingungen der Reststrahlenfrequenz auffassen wollte, der 20. bzw. 9. Oberschwingung entsprechen. Ob dies wirklich die Auffassung des Herrn Reinkober ist, ist mit Sicherheit aus seiner Arbeit nicht zu entnehmen; jedenfalls wäre es mehr wie sonderbar, daß dann von den tieferen Oberschwingungen (z. B. Oktave und Duodezime) nichts zu finden ist.

Es war uns daher von vornherein wahrscheinlich, daß diese Auffassung der kurzwelligen Absorption des Sylvins als Oberschwingungen nicht zutreffe, daß diese vielmehr auf eine ständige Verunreinigung des Sylvins zurückzuführen sei. Durch die Freundlichkeit des Herrn Pohl-Göttingen erhielten wir einen aus reinem Ausgangsmaterial im Schmelztiegel dargestellten künstlichen Sylvinkristall, den wir der Ausmessung unterwarfen. Es zeigte sich, daß in der Tat keine Absorptionsstellen darin mehr vorhanden sind (Fig. 1). In der Figur ist außer den Messungen von Coblentz und Reinkober an natürlichem Sylvin auch noch eine Neubestimmung der Absorption von uns beigefügt (aus-

* H. Rubens, Wied. Ann. **53**, 283, 1894.
** W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **7**, 653, 1912.
*** O. Reinkober, ZS. f. Phys. **39**, 437, 1926.

gezogene Kurve), die gute Übereinstimmung mit Coblentz, dagegen ziemlich starke Abweichung gegen Reinkober zeigt; wir halten die letztere Messung — schon weil sie mit Steinsalzprisma aufgenommen ist — nicht für so zuverlässig wie die Coblentzsche und die unsrige. Ferner ersieht man aus der Kurve, daß in der fraglichen Spektralgegend bei dem künstlichen Sylvin keine Spur dieser Absorption mehr vorhanden ist, wie oben angegeben.

Kann es somit als feststehend betrachtet werden, daß die kurzwellige Absorption sicher einer Verunreinigung des natürlichen Sylvins zuzuschreiben ist, so erhebt sich natürlich die Frage, welche Beimischung

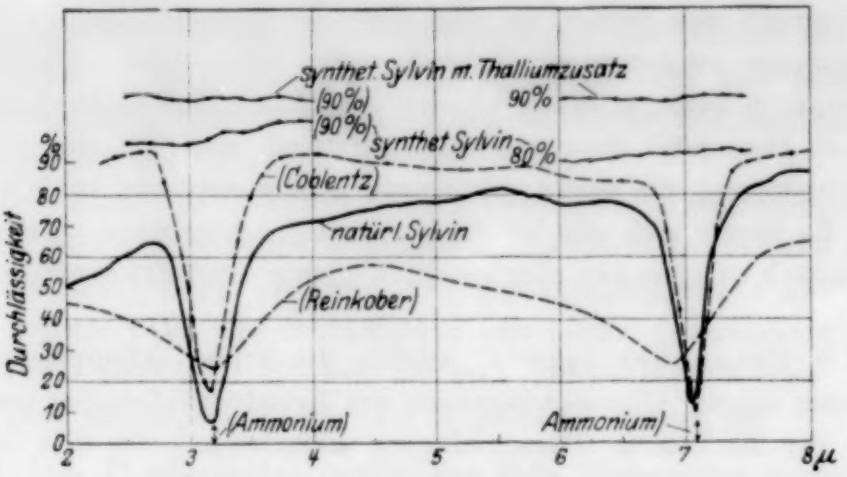


Fig. 1.

man dafür verantwortlich machen muß. Herr Pohl sandte uns einen künstlichen Sylvin mit geringem Thalliumzusatz, der im Ultravioletten* bereits deutliche Absorption zeigt; aber dieses Stück war im Ultraroten an den fraglichen Stellen eher noch durchsichtiger wie das zuerst untersuchte reine Präparat (siehe Fig. 1). Eine genauere Überlegung zeigt auch, daß Thalliumchlorid und Magnesiumchlorid, die quantitativ bedeutendsten Beimengungen natürlichen Sylvins, ebensowenig für die Absorption herangezogen werden können, wie Sylvin selbst**. Denn Thalliumchlorid hat seine ultrarote Eigenschwingung bei 96,6 μ; die Eigenschwingung von Magnesiumchlorid ist zwar nicht bekannt, sie liegt aber sicher im fernen Ultrarot nicht weit von 60 μ entfernt; es würden also, wenn man die kurzwellige Absorption als Oberschwingungen einer

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

** Dasselbe gilt für Bleichlorid, dem Herr Hilsch (ZS. f. Phys. **44**, 426, 1927) die ultrarote Absorption des Sylvins zuzuschreiben geneigt war.

dieser Eigenfrequenzen auffassen würde, genau dieselben Schwierigkeiten entstehen wie bei Sylvin selbst. Während unserer Korrespondenz machte nun Herr Pohl darauf aufmerksam, daß möglicherweise das in schwachen Spuren dem Sylvin beigemischte Ammoniumchlorid für diese Absorption verantwortlich zu machen sei. Die Eigenschwingungen (inneren Schwingungen) der NH_4-Gruppe hat Herr Reinkober* bereits früher festgestellt. In der Tat stimmen die mittleren Wellenlängen dieser Eigenschwingungen (3,22 μ und 7,08 μ) so genau mit den von uns und Coblentz gemessenen Werten für die Absorption des natürlichen Sylvins überein, daß wir nicht daran zweifeln, daß damit das Richtige getroffen ist. In der Figur sind die Eigenschwingungen der NH_4-Gruppe unten durch Pfeile angegeben.

Eine Bemerkung wäre noch zu machen: Herr Reinkober hat bei drei von sechs untersuchten Ammoniumsalzen noch eine dritte Eigenschwingung der NH_4-Gruppe angegeben bei etwa 5,9 μ. Da er sie in Reflexion gemessen hat, wäre zu erwarten gewesen, daß sie sich bei unserer Absorptionsmessung deutlich kenntlich gemacht hätte. Das war nicht der Fall. Möglicherweise ist aber diese dritte Schwingung gar nicht der NH_4-Gruppe zuzuschreiben; wenigstens ist nicht einzusehen (und Herr Reinkober gibt auch keinen Grund an), warum sie bei dem Fluorid, Jodid und Nitrat nicht auftritt. Wir möchten es daher vorläufig für diskutabel halten, daß — in Übereinstimmung mit dem negativen Befunde bei Sylvin — die dritte der von Reinkober angegebenen Eigenschwingungen von NH_4 bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen ist und vielleicht gar nicht existiert.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1928.

---

* O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 1, 1920.

Rekombinationsleuchten der Halogene.

Von **V. Kondratjew** und **A. Leipunsky** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1928.)

Es wird das beim Erhitzen der Halogene auftretende Leuchten untersucht. Das Spektrum dieses Leuchtens fällt mit dem Absorptionsspektrum des entsprechenden Halogens zusammen. Das Vorhandensein der Wellenlängen, die kürzer als die der Konvergenzstelle entsprechende Wellenlänge sind, läßt einige bestimmte Aussagen über den der Emission dieses Leuchtens zugrunde liegenden Vorgang machen. Dieser Vorgang stellt eine Umkehrung des Photodissoziationsprozesses dar und entspricht einem Elementarakt: $X + X' = X_2 + h\nu$. Die Diskussion anderer Möglichkeiten führt zu dem Schluß, daß ein solcher Vorgang der einzig wahrscheinliche ist.

Das Absorptionsspektrum der Halogenmoleküle besteht bekanntlich aus einer Reihe von Banden, die im Gebiet der kürzeren Wellenlängen näher zusammenrücken und bei einer bestimmten Frequenz ν_c eine Konvergenzstelle aufweisen; von der aus wird das Spektrum vollkommen kontinuierlich. Das Auftreten der kontinuierlichen Absorption steht nach Dymond* und Kuhn** damit in Zusammenhang, daß bei der Einwirkung der Frequenzen, die größer als ν_c sind, eine Dissoziation der Moleküle erfolgt, wobei ein normales und ein angeregtes Atom entstehen. Die Tatsache, daß im Falle von homöopolaren Molekülen keine kontinuierliche Absorption in dem Gebiet der größeren Wellenlängen existiert, die einer Dissoziation der Moleküle in zwei normale Atome entsprechen könnte, kann dahin gedeutet werden, daß bei homöopolaren Molekülen dieser Prozeß nicht möglich ist, was auch mit der Theorie im Einklang steht. Da aber die Prozesse der Molekülbildung als eine Umkehrung der Dissoziationsvorgänge angesehen werden müssen, so sind wir damit gezwungen, zu erwarten, daß die Bildung der homöopolaren Moleküle in einem Elementarakt nur dann vor sich geht, wenn ein normales und ein angeregtes Atom zusammentreffen. Einen indirekten Beweis dafür findet man im Falle der Br_2-Bildung aus freien Atomen, die von Bodenstein und Lütkemeyer*** untersucht worden ist. Diese Autoren haben nämlich gefunden, daß die Reaktion $2\,Br \rightarrow Br_2$ eine Aktivierung erfordert, wobei die Aktivierungswärme 5 bis 10 kcal beträgt. Da diese Zahl sich der Größenordnung nach der Anregungsenergie des Bromatoms nähert (10,4 kcal), so darf man wohl vermuten, daß die Aktivierung in diesem Prozesse in der Anregung des

* ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.
** Ebenda **39**, 77, 1926.
*** ZS. f. phys. Chem. **114**, 208, 1924.

Br-Atoms besteht. Demgemäß läßt sich der Prozeß als die Umkehrung der Photodissoziation betrachten. Wir müssen weiter schließen, daß die Bildung des Moleküls nach dem Schema

$$X' + X = X_2$$

von der kontinuierlichen Lichtemission begleitet werden soll, entsprechend der kontinuierlichen Absorption. Diese Emission ist nur dann erst zu beobachten, wenn die Konzentration der Atome und vor allem der angeregten Atome reichlich groß ist, also bei hohen Temperaturen. Die von den Verfassern vorgenommenen Versuche haben nun gezeigt, daß bei der Erhitzung von J_2, Br_2 und Cl_2 ein Leuchten auftritt, das zum Teil im Gebiet der kontinuierlichen Absorption dieser Substanzen liegt. Damit kommen wir dem Gedanken nahe, das Auftreten des Leuchtens mit dem Prozeß der Rekombination der Halogenatome in ein Molekül in Zusammenhang zu bringen.

Die Versuche mit dem Joddampf. Wie schon Konen*, Wood** und andere beobachtet haben, tritt bei Erhitzung des Joddampfes über 550° C ein gelbes Leuchten auf. Nach den Literaturangaben ist dies Leuchten sehr schwach. Darin liegt wahrscheinlich der Grund, weshalb es bisher nicht eingehender untersucht worden ist. Durch Erhöhung der Temperatur bis auf 1000° C gelang es den Verfassern, ein so intensives Leuchten zu erhalten, daß es möglich war, es spektroskopisch zu untersuchen. Besonders einfach ist folgender Versuch. Erhitzt man das sich in einem offenen Quarzröhrchen befindende Jod in der Luft mit Hilfe eines Bunsenbrenners, so sieht man sogar bei Tageslicht innerhalb des Röhrchens ein gelbes flammenartiges Leuchten. Bei der Beobachtung mit Hilfe eines Spektroskops erkennt man im Spektrum des Leuchtens zahlreiche in Rot, Gelb und Grün liegende Banden, die sehr charakteristisch für die Jodfluoreszenz sind. Die Banden sind besonders scharf im Rot und Gelb. Im Grün liegende Banden sehen diffuser aus und bei kürzeren Wellenlängen ist schon keine Bandenstruktur zu erkennen. Dasselbe Aussehen und offensichtlich dieselbe Intensität hat das Leuchten auch beim Erhitzen des Joddampfes in einem evakuierten Gefäß. Da nun das Jod vor dem Versuch im Vakuum umdestilliert war, darf man wohl behaupten, daß das Leuchten von keiner chemischen Reaktion herrühren kann.

---

* Ann. d. Phys. **65**, 257, 1898.

** R. W. Wood, Physical Optics. Dasselbe wurde auch von Rollefson im Franckschen Institut (Göttingen) beobachtet.

Die Versuche wurden mit einem Gefäß ausgeführt, das in der Fig. 1 abgebildet ist. Das evakuierte Quarzrohr wird durch drei elektrische Öfen O_1, O_2 und O_3 erhitzt. Die Temperatur des Ofens O_1 bestimmt den Dampfdruck des sich im Ansatzrohr r befindenden festen Jods. Diese Temperatur wurde von Zimmertemperatur bis 135° C variiert. Die Temperatur des Ofens O_3 betrug 1000 bis 1100° C. Das bei der Erhitzung des Gefäßes (Ofen O_3) auftretende Leuchten wurde durch den durchsichtigen Teil F des Rohres beobachtet. Bei den ersten Versuchen war die Temperatur des Ofens O_2 höher als die des Ofens O_3. Dies erwies sich aber als unbrauchbar, da der kurzwellige Teil des aus der Mitte des Gefäßes ausgestrahlten Leuchtens von dem sich auf tieferer Temperatur befindenden Joddampf im Teile F sehr stark absorbiert wurde. Da bei der Temperatur von 1000° C die Intensität des Temperaturleuchtens des Quarzes und des Ofens erheblich groß ist, mußte man darauf achten, das uns eben interessierende Jodleuchten von dem der festen Teile des Apparates zu unterscheiden. Dies geschah durch die Aufnahme zweier Spektren. Das reine Spektrum des Temperaturleuchtens des Quarzfensters und des vom Ofen zerstreuten Lichtes wurde aufgenommen, indem sich der Jodbehälter r in flüssiger Luft befand. Fig. 2a stellt ein solches Spektrum dar (Temperatur 1060° C). Das zweite Spektrum entsprach sowohl diesem Leuchten als auch dem Leuchten des Jods. Der Vergleich beider Aufnahmen erlaubte uns, das erste Spektrum zu beseitigen. Fig. 2 b gibt das in Anwesenheit des Jods aufgenommene Spektrum wieder. Wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, tritt das Jodspektrum mit merklicher Intensität auch in dem Gebiet auf, wo die kontinuierliche Absorption des Joddampfes stattfindet (bei den Wellenlängen, die kürzer als λ 4995 Å sind*). Wie schon erwähnt, hat das durch die Temperatur erregte Spektrum des Jods bei größeren Wellenlängen eine stark ausgeprägte Bandenstruktur**. Die

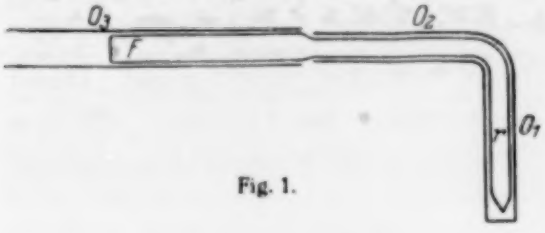


Fig. 1.

Fig. 2.

* Die Konvergenzstelle ist durch einen Pfeil bezeichnet.

** Die Beobachtungen dieses Leuchtens im Vakuum zeigen, daß bei 100 bis 200 mm Druck des Joddampfes schon fast keine Bandenstruktur zu erkennen ist; ein analoges Verhalten gegenüber der Druckerhöhung hat bekanntlich das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Jods.

Banden werden in der Mitte des grünen Gebiets verwaschen und gehen bei den kürzeren Wellenlängen offensichtlich ins Kontinuum über. Das analoge Aussehen dieses Spektrums und des Absorptionsspektrums gibt uns Anlaß, diese beiden Spektren zu identifizieren. Demzufolge entspricht der kontinuierliche Teil des von uns beobachteten Spektrums dem Vorgang:

$$J + J' = J_2 + h\nu. \tag{1}$$

Der vermutete Elementarvorgang (1) bei der Ausstrahlung des kurzwelligen Lichtes wird noch durch den Vergleich des durch das Photometrieren* erhaltenen Verhältnisses der Intensitäten des Leuchtens bei zwei verschiedenen Temperaturen (bei denselben Wellenlängen) mit dem theoretisch berechneten Verhältnis bestätigt. Die Berechnung des Intensitätsverhältnisses wurde auf Grund der Annahme ausgeführt, daß die ausgestrahlte Lichtmenge der Zahl der Zusammenstöße von normalen und angeregten Jodatomen proportional ist:

$$J = Z n n' = Z n^2 e^{-\frac{E}{RT}}. \tag{2}$$

Hier bedeutet n die Zahl der Jodatome im Kubikzentimeter, E die Summe der Anregungsenergie des Jodatoms und der kinetischen Energie der beiden zusammenstoßenden Atome**. Die Zahl n wurde aus der bekannten Gleichgewichtskonstante für $J_2 \rightleftarrows 2\,J$ berechnet. Die unten angeführte Tabelle enthält die experimentellen und theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse für zwei verschiedene Wellenlängen und bei verschiedenen Temperaturen (die Temperatur ist wie ein Index bei J angegeben):

Tabelle 1.

λ Å	Experimentell	Theoretisch
4900	$4{,}9 < \frac{J_{1280}}{J_{1190}} < 9{,}3$	5,25
4780	$\frac{J_{1330}}{J_{1240}} = 5{,}9$	4,3

Da die experimentellen Zahlen wegen der geringen Genauigkeit des Photometrierens nur etwa auf 30 % richtig sind, so muß man das größenordnungsmäßige Zusammenfallen der theoretischen und experimen-

* Das Photometrieren wurde mit Hilfe eines Graukeilsensitometers und mit Hilfe eines Kochschen Mikrophotometers durchgeführt.

** Der zweite der beiden Summanden wurde aus der Differenz $h\nu - h\nu_c$ berechnet, wo ν die Frequenz des betreffenden Spektralbereiches bedeutet.

tellen Zahlen als befriedigend betrachten. Dies spricht für die Realität des Mechanismus (1)*.

Versuche mit Br_2 und Cl_2. Die Versuche mit Br_2 und Cl_2 gaben dasselbe Resultat wie die mit J_2. Diese Substanzen befanden sich in ähnlichen Gefäßen, nur mit dem Unterschied, daß hier die Öfen O_1 und O_2 nicht notwendig waren (Fig. 1). Beim Erhitzen des Broms sieht man das gelblichgrüne Leuchten, welches sich analog dem gelben Leuchten des Jods verhält. Die Farbe des Chlorleuchtens ist dagegen bläulichgrün. Das Spektrum des Bromleuchtens ist in der Fig. 3, das des Chlors in Fig. 4 dargestellt**. Wir sehen aus den Aufnahmen, daß für diese

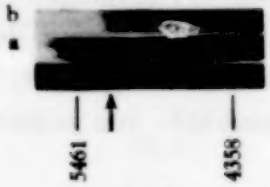


Fig. 3.

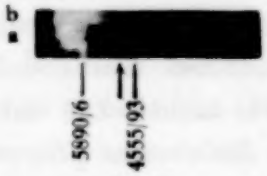


Fig. 4.

Substanzen das Spektrum sich weit über die Konvergenzstelle in der Richtung der kurzen Wellenlängen erstreckt (die Konvergenzstelle des Broms liegt bei λ 5107 Å, die des Chlors bei λ 4785 Å). Das Auftreten der Wellenlängen, die kürzer als die der Konvergenzstelle entsprechende sind, beim Erhitzen des Br_2-Dampfes und des Chlors weist zweifellos darauf hin, daß auch im Falle dieser Gase das beobachtete Leuchten mit demselben Elementarvorgang verbunden ist, wie beim Jod, nämlich mit der Molekülbildung, gemäß dem Schema (1).

Die genauere Betrachtung der Frage nach der Entstehung der beschriebenen Spektren im Gebiet von $\nu > \nu_c$ überzeugt uns, daß der vermutete Mechanismus (1) der einzig mögliche ist. Außer diesem Mechanismus sind folgende drei Möglichkeiten denkbar: 1. die Temperaturanregung der Moleküle, 2. die Wiedervereinigung der Ionen $\overset{+}{X} + \overline{X}$ und 3. die Bildung der negativen Ionen $X_2 + e$ (Elektronenaffinität). Die erste der

---

* Das Auftreten des analogen Leuchtens wurde von uns auch bei der Erhitzung des Na J-Dampfes festgestellt. Hier erstreckt sich das Leuchten bis zu λ 2900 Å. Die vorläufigen Versuche lassen jedoch nicht mit Sicherheit behaupten, welcher Elementarvorgang diesem Leuchten zugrunde liegt. Außer dem Prozeß $J' + J = J_2 + h\nu$ kommt hier nämlich der Prozeß $Na + J = Na J + h\nu$ in Frage. Die weiteren Versuche sind im Gange.

** Die Aufnahme 3 war bei einem Br-Druck von 250 mm gemacht, der der Aufnahme 4 entsprechende Chlordruck betrug ungefähr 1 Atm. Ein Minimum, welches in der Fig. 4 b zu sehen ist, ist durch das Minimum der Empfindlichkeit der Platte hervorgerufen.

Möglichkeiten liefert nur die Wellenlängen, die größer als $\lambda_c (\lambda = c/\nu)$ sind, da die Anregung dieser Moleküle von höheren Energieniveaus bei den Temperaturen der Versuche kaum in Frage kommt (wie die Fluoreszenzversuche am Joddampf zeigen, liegt das zweite Energieniveau des Jodmoleküls bei ungefähr 6 Volt). Außerdem ist in einem solchen hochanregbaren Spektrum eine ganz andere Intensitätsverteilung zu erwarten. Die zweite Möglichkeit soll ausgeschlossen werden aus denselben Gründen, wie die erste, weil für die Ionisation eines Halogenatoms eine Energie von ungefähr 8 Volt notwendig ist. Was aber die letzte Möglichkeit betrifft, so ist sie aus zwei Gründen kaum wahrscheinlich. Erstens ist das Vorhandensein einer großen Menge von freien Elektronen bei den Versuchsbedingungen wegen der großen Austrittsenergie für Elektronen aus Quarz (etwa 5 Volt) und wegen des großen Ionisationspotentials der Halogenmoleküle ganz ausgeschlossen. Zweitens ist ein solches Spektrum in dem in Frage kommenden Spektralbereich nie beobachtet worden, sogar nicht unter den Bedingungen, wo viele freie Elektronen vorhanden waren (Niederspannungsbogen im Jod). Es bleibt folglich der Mechanismus (1) als der wahrscheinlichste übrig. Diese Art der Molekülbildung dürfte eine allgemeine Erscheinung darzustellen. Es ist durchaus möglich, daß das Auftreten der kontinuierlichen Emissionsspektren meistens (Entladungsröhre, chemische Reaktionen) mit einem ähnlichen Vorgang verbunden ist. Eine große Intensität des Halogenleuchtens steht offenbar im Zusammenhang mit der geringen Dissoziations- und Anregungsenergie dieser Stoffe und auch mit der Tatsache, daß die angeregten Halogenatome sich in einem metastabilen Zustande befinden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, Laboratorium für Elektronenchemie, den 31. Mai 1928.

Über das Abklingen des Luftnachleuchtens*.

Von **Maria Majewska** in Warschau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1928.)

Das Luftnachleuchten wurde außerhalb des Entladungsraumes bis zu einer Entfernung von 1,5 m photographiert. Die erhaltenen Photographien der Röhre, welche mit dem leuchtenden Gase erfüllt war, erlauben durch Photometrierung der Platten das Abklingen vom Luftnachleuchten zu bestimmen. Die Abklingungskurven zeigten einen exponentiellen Verlauf für die Erregungsströme im Bereich von 5 bis 30 mA, sowohl im durchströmenden, als auch im ruhenden Gase. — Wenn man annimmt, daß für die Anregung des Luftnachleuchtens eine gewisse chemische Reaktion verantwortlich ist, so kann der beobachtete Verlauf des Abklingens nur durch monomolekulare Reaktion erläutert werden.

§ 1. Einleitung. In den Vakuumröhren, welche Luft unter einem Druck von ungefähr 1 mm Hg enthalten, kommt nach Ausschalten der elektrischen Entladungen eine starke, milchgrüne Lumineszenz, das sogenannte Luftnachleuchten zum Vorschein; die Nachleuchtdauer war bis zu 20 sec bemerkbar und die Lumineszenz erweiterte sich bedeutend außerhalb des Entladungsgebietes.

Die wichtigsten der früheren, dieser Erscheinung gewidmeten Arbeiten sind die von Strutt**, Comte*** sowie König und Elöd****.

Auch im hiesigen Institut sind über dies Problem eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, von denen ein Teil schon im Drucke veröffentlicht worden ist†. Neuerdings wurde im Anschluß an die Herzbergsche Arbeit†† eine Mitteilung in dieser Zeitschrift angekündigt†††.

Pieńkowski hat durch spektrographische Untersuchungen gezeigt, daß das Luftnachleuchtspektrum ein diffuses, breites Band ist, welches mit der in der Funkenaureole erscheinenden Lumineszenz identisch ist.

---

* Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde bereits im vergangenen Jahre in polnischer Sprache veröffentlicht (C. R. de la Soc. Pol. de Phys. **3**, 61, 1927, Nr. 1). Hier soll sie in einer etwas anderen Fassung besprochen werden, weil sie unmittelbar mit der vor kurzem veröffentlichten Arbeit von G. Herzberg (ZS. f. Phys. **46**, 878, 1928, Nr. 11/12) zusammenhängt.

** R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **83**, 66, 1910; **85**, 533, 1911; **86**, 56, 1911; Phys. ZS. **15**, 274, 1914.

*** F. Comte, Phys. ZS. **14**, 74, 1913.

**** A. König u. E. Elöd, Phys. ZS. **14**, 965, 1913.

† S. Pieńkowski, Bull. Acad. Pol. (Krakau) 1924 (A), S. 285; W. Bernhardt, C. R. de la Soc. Pol. de Phys. **2**, 25, 1925, Nr. 5; M. Pietruszyńska (Majewska), ebenda **3**, 61, 1927, Nr. 1.

†† G. Herzberg, l. c.

††† M. Majewska u. W. Bernhardt, ZS. f. Phys. **48**, 137, 1928, Nr. 1/2.

Die Nachleuchtdauer der obigen Lumineszenz wurde zu 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ sec bestimmt. Ferner hat der Verf. beobachtet, daß die normale Fortpflanzungsgeschwindigkeit des in einer Vakuumröhre leuchtenden Gases ungefähr 25 bis 30 $cm \cdot sec^{-1}$ beträgt und daß das Leuchten sich vom Entladungsgebiete aus 70 cm weit erstreckt. In jener Arbeit finden wir auch einige Betrachtungen über das Abklingen des untersuchten Nachleuchtens. Der Verf. weist darauf hin, daß in dem gegenwärtigen Stadium unserer Kenntnisse eine Diffusionshypothese am meisten zutreffend zu sein scheint: die in den Entladungen angeregten Atome bzw. Moleküle diffundieren in der Masse des Gases und geben bei der Rückkehr zum Normalzustand direkt oder indirekt eine Lumineszenz in Form des Nachleuchtens. Auf Grund dieser Hypothese kommt der Verf. zu einem exponentiellen Gesetz für das Abklingen des Nachleuchtens.

Dies Problem ist von W. Bernhardt experimentell behandelt worden; die Ergebnisse seiner Arbeit sind aber nicht klar.

Im Laufe der Untersuchungen über das Spektrum der zum Nachleuchten angeregten Luft, von welchem weiter unten die Rede sein wird, trat eine gewisse interessante Tatsache hervor, die mit der Frage des Abklingens in Verbindung steht. Ich habe nämlich bemerkt, daß bei Erregungsströmen von der Größenordnung von 20 bis 30 mA die Ausdehnung des Leuchtens von der Entladungslinie längs der Röhre kleiner, der Abfall seiner Intensität aber mit zunehmender Entfernung von der Entladungsbahn größer ist als für Ströme von 10 bis 15 mA. Im Zusammenhang damit entstand das interessante Problem, das Abklingen des Nachleuchtens bei Erregungsströmen von 5 bis 30 mA zu untersuchen. Hierbei wurde die Methode der photographischen Bestimmung der Intensitätsverteilung des Nachleuchtens, welches im Raume abklingt, angewendet.

§ 2. Apparatur. Das untersuchte Nachleuchten erhielt man in einer Glasröhre (Fig. 1 a), die aus einer Entladungsröhre R_1 und einer Beobachtungsröhre R_2 von 15 mm innerem Durchmesser und über 1 m Länge bestand. Um bestimmte Bedingungen und die Möglichkeit zu erlangen, das Abklingen leichter quantitativ messen zu können, mußte man das Nachleuchten im stationären Zustande, d. h. während der Dauer der Entladung im Gase untersuchen. Dabei entstanden aber einige Schwierigkeiten namentlich durch das Auftreten der diffusen Lichtreflexe der Entladungen in der Beobachtungsröhre. Zur Vermeidung dieser Reflexe wurde die Röhre, um die Verteilung des Leuchtens längs der Röhre nicht zu verunstalten, bei W gebogen. Diese Biegung wurde,

ebenso wie die Entladungsröhre selbst, mit einem lichtdichten schwarzen Tuch verhüllt. — Wie besonders angestellte spektrale Untersuchungen zeigten, war der Raum einige Zentimeter über der Biegung von diffuser Strahlung frei.

Die Luft wurde durch eine Waschflasche mit KOH und Trockenflaschen mit H_2SO_4 und P_2O_5 (Fig. 1a) zum Ballon B_1 geleitet; von dort trat das Gas durch zwei nahe beieinander befindliche Hähne K_2 und K_3 in die Entladungsröhre ein: Diese Anordnung erlaubte die Luft in kleinen Mengen einzulassen. Um Druckschwankungen, welche durch möglicherweise infolge der Entladungen entstehende Temperaturverän-

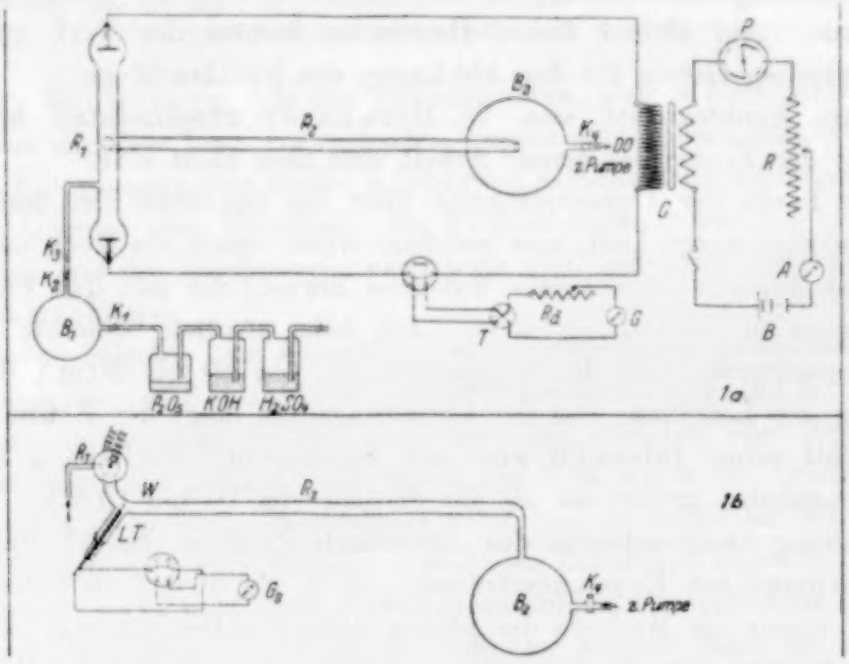


Fig. 1a und 1b.

derungen hervorgerufen waren, zu vermindern, war die Beobachtungsröhre mit dem Ballon B_2 verbunden. Der Ballon stand mit einer Langmuirschen Diffusionspumpe und einer Ölpumpe in Verbindung. Mit einer solchen Anordnung konnte das Nachleuchten sowohl beim konstanten Durchströmen der Luft durch die Röhre als auch ohne Strömung untersucht werden.

Das Durchströmen der Luft bewirkte man durch Saugen mittels der Ölpumpe, wobei in der Entladungsröhre der Druck von ungefähr 1 mm Hg aufrechterhalten wurde.

Die Entladungen wurden durch den Strom des Induktoriums C mit einem mechanischen Gas-Quecksilberunterbrecher P im Primärkreise

erregt. Die Intensität des anregenden Stromes wurde mittels eines Thermokreuzes T gemessen. Diese Intensitätsmessungen führte man am Anfang und Ende jeder Exposition durch. Ebenso wurde die Gastemperatur in der Beobachtungsröhre mittels eines an einem Schliff befestigten Thermoelementes LT bestimmt.

Das leuchtende Gas erfüllte gänzlich die Beobachtungsröhre und strömte sogar in den Ballon B_2 über, d. h. es reichte bis zu Entfernungen von 1 bis 1,5 m von der Entladungslinie.

Das Leuchten des Gases wurde mit dem Zeissobjektiv Tessar F 4,5 auf orthochromatischen Platten „S. E." Lumière-Jougla und Color-Platten Westendorp & Wehner photographiert.

§ 3. Die Versuchsführung. Die Arbeitsmethode war folgende: Man photographierte die Gaslumineszenz in der Beobachtungsröhre und photometrierte dann die erhaltenen Platten längs der Bildachse der Röhre.

Aus den erhaltenen Durchlässigkeitskurven der Platten berechnete man die den einzelnen Punkten der Röhre entsprechenden Schwärzungen, aus denen man die Intensitätsverteilung längs der Röhre bestimmte.

Die Versuche beim Durchströmen der Luft haben zahlreiche Vorzüge. Vor allem kann man auf diese Weise allzu starke lokale Temperaturveränderungen, die für stärkere Ströme bedeutend sein würden, vermeiden; alsdann haben wir auch die Möglichkeit, eine größere Leuchtintensität gleichzeitig mit einer äußerst beträchtlichen Ausdehnung längs der Röhre zu erhalten. Die Messungen der Strömungsgeschwindigkeit des Gases ergaben 30 cm . sec^{-1} bei 10 % Genauigkeit.

Dieselbe Zeit und Belichtungsbedingungen wurden angewendet, um das Leuchten des Gases bei verschiedenen Intensitäten des anregenden Stromes und konstanter Gasdurchströmungsgeschwindigkeit auf derselben Platte zu photographieren.

Wie schon bemerkt, wurde das Gasleuchten im stationären Zustande photographiert. Der Einfluß des Öffnungs- und Schließungsstromes mußte beseitigt werden: das Objektiv des Apparates wurde also erst nach Ablauf einiger Zeit seit der Einschaltung des Stromes aufgedeckt und wurde noch während der Dauer des Leuchtens wieder verdeckt, weil der Öffnungsstrom eine hellere, deutlich entlang der Röhre durchströmende „Welle" von stärker leuchtendem Gase gibt.

Mit Rücksicht auf die Erwärmung der Elektroden und der Entladungsröhre wurde die Platte mit Unterbrechungen beleuchtet; nach jeder 15 sec dauernden Exposition folgte eine Unterbrechung während einer

Minute; die ganze Belichtungszeit dauerte 4 bis 10 Minuten. Beispiele von so erhaltenen Photographien der mit leuchtendem Gase erfüllten Röhre finden wir in Fig. 3.

Solche Photographien wurden mittels eines thermoelektrischen selbstregistrierenden Mikrophotometers nach Moll photometriert. Man erhielt also Plattendurchlässigkeitskurven, auf deren Grundlage man dann die Schwärzungen für einzelne Punkte des Röhrenbildes berechnete. Ein Beispiel einer solchen Kurve sehen wir auf Fig. 2, Kurve A.

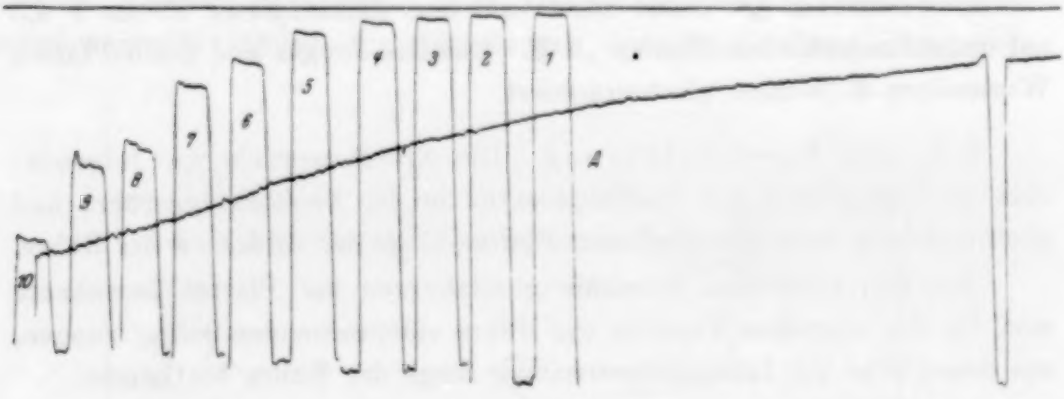


Fig. 2.

Um von den Schwärzungen zu den Intensitäten des Nachleuchtens in gegebenen Punkten der Röhre übergehen zu können, wurden auf jeder Platte die Intensitätsmarken bekannter Intensitätsverhältnisse photographiert. Man erhielt sie durch das Photographieren des diffusen Lichtfleckes einer Glühlampe, die einen zerstreuenden Schirm beleuchtete. Die Veränderung der Intensität der Zeichen wurde durch Veränderung der Entfernung der Lichtquelle vom Schirm erhalten. Es sind dabei entsprechende Filter angewandt worden, so daß die Intensitätsmarken mit Licht von derselben Farbe erzeugt wurden, wie die Lichtfarbe der zum Nachleuchten angeregten Luft.

Die Bestimmung der Schwärzungen Z jener Intensitätsmarke erlaubte die Kurve der Abhängigkeit Z vom Logarithmus der Lichtintensität und darauf die Abklingungskurven zu bestimmen. Ein Beispiel solcher Kurven zeigt Fig. 4; auf der Ordinatenachse ist der Logarithmus der Intensität des Leuchtens und auf der Abszissenachse die Entfernung von der Entladungslinie ab aufgetragen. Wir sehen, daß man regelmäßige Gerade erhält.

Behufs Vergleichung der Abklingungskurven des Leuchtens im ruhenden Gase mit vorher erhaltenen Kurven machte man eine Reihe von Photographien des leuchtenden Gases unter diesen Bedingungen. Die

Belichtungsdauer der Platte wurde hier bis zu 10 bis 25 Minuten verlängert, dabei hatte man auf den Photographien ein schwächer ausgedehntes Leuchten. Die Abklingungskurven haben sich der Form nach als mit den in den oben beschriebenen Versuchen erhaltenen identisch erwiesen. Solche Kurven sehen wir in Fig. 5 u. 6 (Kurven 2 u. 3).

Um nachzuweisen, daß bei anregenden Strömen von größerer Intensität die wahrscheinlich bedeutende Temperaturerhöhung des Gases in der Röhre keinen Einfluß auf das Abklingen des Nachleuchtens hat, und zugleich um diesen Einfluß eventuell berücksichtigen zu können, wurden bei verschiedenen Intensitäten des anregenden Stromes Temperaturmessungen des Gases ausgeführt. Zu diesem Zwecke diente ein Thermoelement LT (Fig. 1 b), welches mit einem Spiegelgalvanometer verbunden war. Um einem möglichen Abströmen des verzweigten Stromes von der Röhre zur Erde vorzubeugen, stand das Galvanometer auf Bernsteinisolatoren. Die gemessenen Temperaturen, von 30° C bei 8 mA anfangend, reichten bis 80° C bei 30 mA. Das sind Werte für konstantes Durchströmen des Gases durch die Röhre. Diese Messungen wurden nach Verlauf des gleichen Zeitabstandes vom Augenblicke des Einschaltens des Anregungsstromes ausgeführt. Der Zeitabschnitt entsprach der Dauer einer einmaligen Teilbeleuchtung.

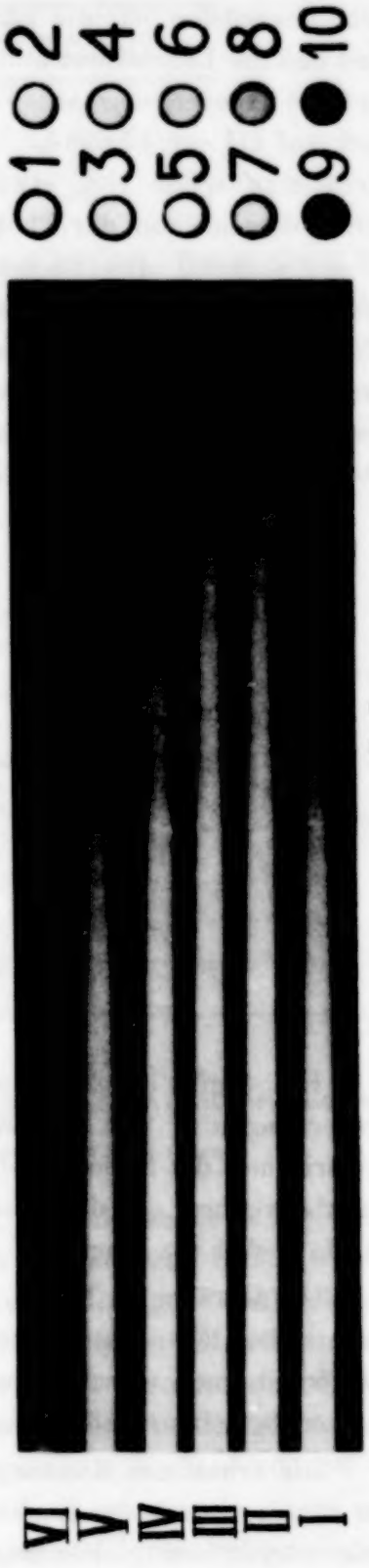


Fig. 3.

§ 4. Diskussion der Resultate. Fig. 3 stellt die Photographien der leuchtenden Röhre für Anregungsströme von verschiedenen Intensitäten dar. Die Belichtungszeit betrug 4 Minuten. Aus der

Photographie V für einen Strom von 7,9 mA sehen wir, daß das Leuchten sehr ausgedehnt ist; die Länge des Bildes entspricht 40 cm an der Röhre und daß die Leuchtintensität langsam abfällt. Eine stärkere Intensität und größere Ausdehnung haben wir auf der Photographie IV für 11,1 mA und auf III für 17,6 mA. Aus der nächsten Photographie II für 22 mA sieht man schon eine etwas kleinere Ausdehnung des Leuchtens, was schon deutlich auf der Photographie I für einen anregenden Strom von 27 mA auftritt. Die Photographie VI sehr schwacher Intensität ist die des Gasleuchtens ohne Gasdurchströmung, ebenso lange exponiert wie die vorigen. Die Intensität des Anregungsstromes war hier dieselbe, wie für Photographie III. Daraus sieht man, wie bedeutend der Unterschied der Intensität des Leuchtens mit und ohne Durchströmen ist.

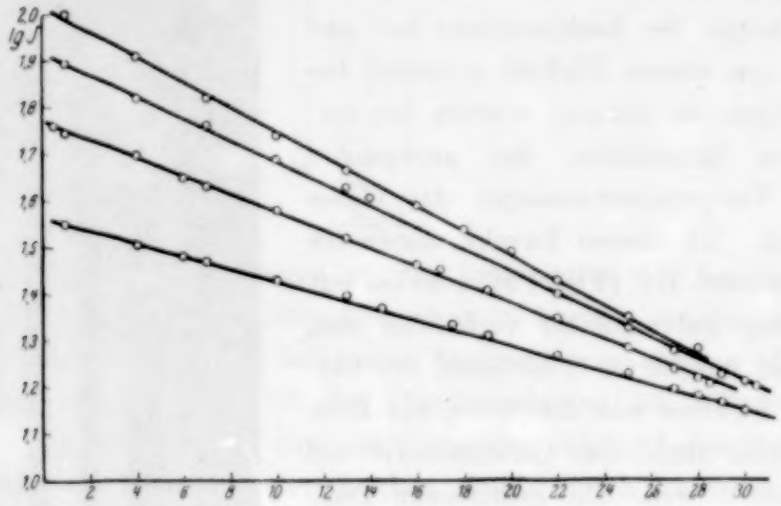


Fig. 4.

Fig. 4 gibt die Abklingungskurven. Auf der Abszissenachse sind die Entfernungen X von der Entladungslinie, auf der Ordinatenachse der Logarithmus der Intensität J des Leuchtens aufgetragen. Die gewonnenen Punkte ergeben, daß die Abhängigkeit zwischen diesen Größen eine lineare ist, d. h. daß die Kurven $J = f(x)$ exponentielle sind.

Die Geraden I, II, III und IV entsprechen den Photographien der leuchtenden Röhre bei verschiedenen Intensitäten des Anregungsstromes und somit auch verschiedener Gastemperatur. Die Daten, welche diese Kurven betreffen, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die erhaltenen Kurven zeigten, daß mit der Steigerung der Intensität des Stromes auch die Nachleuchtintensität in der Nähe der Entladungslinie wächst und gleichzeitig auch der Neigungswinkel der Geraden zur

Tabelle 1.

Kurve	Intensität des Anregungsstromes	Gastemperatur in der Röhre
I	7,9 mA	30° C
II	11,1	33
III	16,7	43
IV	22,0	56

x-Achse zunimmt, was darauf hinweist, daß bei höheren Intensitäten des Anregungstromes das Nachleuchten schneller abklingt. Die Geraden III und IV zeigen deutlich, daß bei hoher Intensität des Stromes die Ausdehnung des Leuchtens sich vermindert. Dies ist noch deutlicher aus der Photographie I, Fig. 3 für einen Strom von 27 mA sichtbar. Man machte also für Ströme größerer Intensität eine Reihe von Photographien,

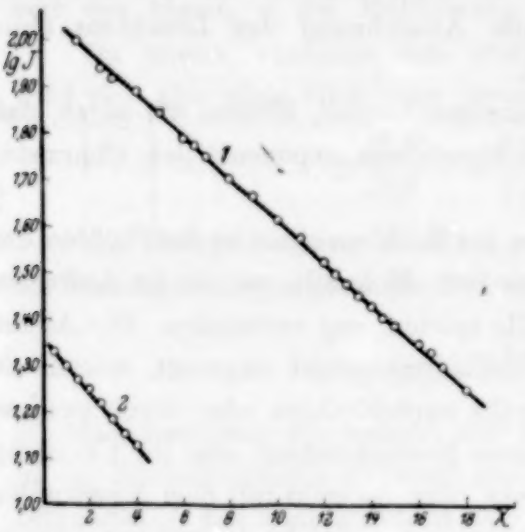


Fig. 5.
Kurve 1. $i = 28{,}5$ mA (mit Luftdurchströmen).
Kurve 2. $i = 19{,}0$ „ (ohne „).

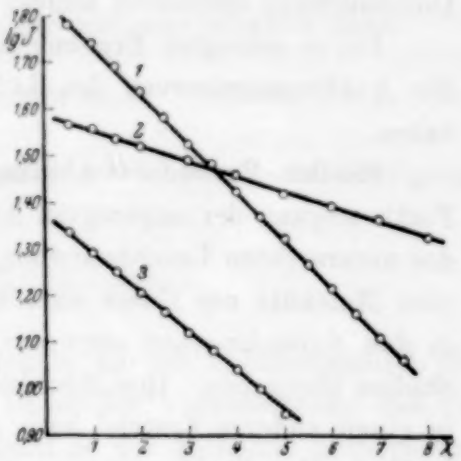


Fig. 6.
Kurve 1. $i = 30$ mA (mit Luftdurchströmen).
Kurve 2. $i = 20$ „ „ „
Kurve 3. $i = 20$ „ (ohne „).

aus welchen man Abklingungskurven erhielt. Wir finden sie in Fig. 5 u. 6 Kurve 1, Fig. 5 entspricht einem Strome von 28,5 mA und in Fig. 6 sehen wir die 30 mA entsprechende Kurve 1. Kurve 2, Fig. 6 stellt die Abklingung des Leuchtens für 20 mA dar. Die Neigung der Kurve 2 ist kleiner als die von 1 (Fig. 6); für die Kurve 1 haben wir infolge der Steigerung der Entfernung von der Entladungslinie einen bedeutend steileren Abfall der Leuchtintensität. Aus den obengenannte Kurven können wir daher, was die Verhältnisse der Intensitäten des Leuchtens in diesen zwei Fällen anbelangt, keinen Schluß ziehen, weil die ihnen entsprechenden

Photographien bei verschieden abgeblendeten Objektiven des Apparats hergestellt waren. Dies geschah deshalb, weil auf derselben Platte Photographien des Gasleuchtens ohne Durchströmen gemacht, was eine so lange Expositionszeit erforderte, daß die Photographien der Röhre beim Durchströmen überexponiert sein würden.

Aus den schon besprochenen Kurven sehen wir, daß für Anregungsströme bis 30 mA die Abklingungskurven des Luftnachleuchtens exponentiellen Charakter haben.

Was die Abklingungskurven des Nachleuchtens ohne Durchströmen des Gases betrifft, so zeigen die Kurven 2 und 3 (Fig. 5 u. 6), daß ihr Charakter keiner Veränderung unterliegt. Kurve 2 (Fig. 5) stellt das Abklingen für den Strom von 19 mA dar, Kurve 3 (Fig. 6) aber entspricht dem Strom von 20 mA. Aus dem Vergleich der Neigungen zur x-Achse der Kurven 2 und 3 (Fig. 6) folgt, daß bei ein und derselben Intensität des Anregungsstromes die Ausdehnung des Leuchtens ohne Durchströmen bedeutend kleiner ist.

Die so erlangten Ergebnisse zusammenfassend, können wir sagen, daß die Abklingungskurven des Luftnachleuchtens exponentiellen Charakter haben.

Mit dem Verlauf des Abklingens des Nachleuchtens ist das Problem der Fortbewegung der angeregten Atome bzw. Moleküle, welche im Auftreten des untersuchten Leuchtens eine Rolle spielen, eng verbunden. Die Atome oder Moleküle des Gases sind im Entladungsgebiet angeregt, worauf sie in den Normalzustand entweder direkt zurückkehren oder durch gewisse Stadien übergehen. Ihre Rückkehr zum Normalzustand oder ihr Übergang in einen anderen Zustand kann direkt oder indirekt mit dem Ausstrahlen in Form des Nachleuchtens verbunden sein. Solche Übergänge können außerhalb der Entladungslinie vorkommen; umgewandelte Moleküle bzw. Atome wandern in die weiteren Partien der Röhre und verursachen unterwegs das Auftreten des hier untersuchten Leuchtens. Es entsteht daher die Frage nach der Art der Fortbewegung dieser Moleküle im Gase von der Stelle der Anregung zu anderen Stellen.

Aus den obengenannten Betrachtungen von Prof. S. Pieńkowski ergibt sich, daß die Diffusionshypothese in der Masse des Gases der in der Entladung angeregten Atome oder Moleküle bestens begründet zu sein scheint. Jene Betrachtungen verallgemeinern wir auf den Fall des Fortschreitens des Nachleuchtens in der durchströmenden Masse des Gases.

Wenn wir also annehmen, daß das Fortschreiten des Leuchtens im Raume mit der Diffusionserscheinung der Moleküle verbunden ist, und

daß die Anzahl d der Moleküle, welche von einem gewissen Zustand a in einen anderen b übergehen und dabei das Nachleuchten ergeben, proportional der allgemeinen Anzahl der Moleküle ist, welche sich im Zustand a befinden,

$$dN = -\lambda N dt,$$

so erhalten wir unter Berücksichtigung der Konstanz des Gasstromes in der Röhre die Gleichung:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v\frac{\partial N}{\partial x} - \lambda N,$$

wo N die Anzahl der angeregten Moleküle in der Volumeneinheit ist, λ einen Koeffizient, welcher die relative Anzahl der Moleküle angibt, die in der Zeiteinheit vom Zustand a in den Zustand b übergehen, D den Diffusionskoeffizienten dieser Moleküle, v die Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases, x die Entfernung von der Entladungslinie bedeuten.

Da unsere Versuche dem stationären Gaszustand entsprechen, so wird sich also diese Gleichung vereinfachen und wir erhalten dann:

$$D\frac{d^2 N}{dx^2} - v\frac{dN}{dx} - \lambda N = 0.$$

Als Integral dieser Gleichung finden wir unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen eine Funktion:

$$N = N_0 \cdot e^{-\left(\sqrt{\frac{v^2}{4D^2}+\frac{\lambda}{D}}-\frac{v}{2D}\right)x}.$$

N_0 bezeichnet hier die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, die in der Entladungslinie angeregt sind. Unter der Voraussetzung, daß die Intensität J des Nachleuchtens der Anzahl N der Moleküle proportional ist, welche infolge des Überganges vom Zustand a in b in der Zeiteinheit abklingen, erhalten wir:

$$J = J_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{v^2}{4D^2}+\frac{\lambda}{D}}-\frac{v}{2D}\right)x}. \qquad (1)$$

Wenn wir $v = 0$ annehmen (Nachleuchten ohne Gasdurchströmen), so erhalten wir:

$$J = J_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}\cdot x}. \qquad (2)$$

Bei Annahme der oben gegebenen Hypothese erhalten wir also ein exponentielles Abklingen des Nachleuchtens.

Durch Vergleich der Formeln (1) und (2) gelangen wir zu dem Schluß, daß beim Durchströmen das Abklingen des Leuchtens langsamer,

das Leuchten ausgedehnter sein muß, als ohne Durchströmen. Außerdem muß es unter diesen Verhältnissen stärker sein, weil der Gasstrom die angeregten Moleküle von der Entladungs- in die Beobachtungsröhre überführt, in welcher dann eine größere Anzahl vorhanden sein wird.

Die experimentellen Daten bestätigen diese Folgerungen (siehe Kurven 2 und 3 der Fig. 6).

Wenn wir das Nachleuchten mit einem Strome größerer Intensität anregen, so ist vor allem N_0 und, was daraus folgt, auch J_0 größer, und weiter erhöht sich der Diffusionskoeffizient D^* infolge der Temperatursteigerung in der Röhre. Wenn wir außerdem mit Strutt** annehmen, daß das untersuchte Leuchten eine Chemilumineszenz infolge der Reaktion von NO und O_3, welche in der Entladung entstehen, zu NO_2 sei, so müssen wir noch berücksichtigen, daß infolge der Temperaturerhöhung auch die Geschwindigkeit der erwähnten Reaktion sich erhöht. Daraus geht hervor, daß bei wachsenden Anregungsströmen das Nachleuchten in der Nähe des Entladungsgebietes in immer größerer Intensität auftreten muß, gleichzeitig aber muß der Intensitätsabfall desselben längs der Röhre ein schnellerer sein. Auch hier haben wir eine vollkommene Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Kurven Fig. 4).

Es ist klar, daß solche Auffassung vom Fortschreiten der Moleküle, welche das Nachleuchten geben, experimentell begründet ist.

Beachtet man, daß nach der Struttschen Hypothese*** der Ursprung der Anregung des Leuchtens die Reaktion zwischen NO und O_3 ist, so müßte man annehmen, daß die Anzahl der infolge der Reaktion abklingenden Moleküle dem Quotient der Molekülkonzentrationen beider Gattungen proportional sei. Eine solche Voraussetzung führt jedoch zu einer sehr komplizierten Gleichung, welche keine exponentielle Lösung für Abklingungskurven gibt. Von den zahlreichen, unter verschiedenen Voraussetzungen gemachten Proben, welche das Nachleuchten mit den chemischen Reaktionen verbinden, hat keine mit der Erfahrung übereinstimmende

---

* Der Wert des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten für die Grenztemperaturen, mit denen ich es in dieser Arbeit zu tun gehabt habe (80° C und 30° C), beträgt 1,2.

** R. J. Strutt, Phys. ZS. **15**, 274, 1914.

*** In der vorliegenden Arbeit hatte man gleichfalls einige Tatsachen erhalten, welche auch zugunsten der Auffassung sprichen, daß die Anwesenheit von Ozon zum Auftreten des Nachleuchtens nötig ist. Z. B. vernichten Silberfolie, Cu-Blättchen mit CuO bedeckt und MnO_2 in der Beobachtungsröhre das Luftnachleuchten. Es ist bekannt, daß Ozon unter solchen Bedingungen zerfällt.

Ergebnisse geliefert. Nur im Falle monomolekularer Reaktion würden wir Übereinstimmung finden, was aber der Struttschen Anschauung nicht entspricht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um den Zerfall irgend eines Produktes der Reaktion zwischen NO und O_3, vielleicht N_2O_5, handelt.

Man könnte eine andere Hypothese annehmen, z. B. diejenige zweier sich folgender Reaktionen, von welchen die eine sehr schnell ablaufen müßte, dagegen die Geschwindigkeit der zweiten, schon monomolekularen, unbedeutend wäre. Im Resultat wäre nur die zweite Reaktion durch Vermittlung des Leuchtens zugänglich, und zwar müßte man ein exponentielles Abklingen erhalten.

Man muß daher voraussetzen, daß, obgleich das Luftnachleuchten mit der Reaktion zwischen NO und O_3 verbunden sein kann, doch nur Moleküle einer Gattung ausstrahlen, welche auf Kosten dieser exothermischen Reaktion angeregt sein können. Daher muß man annehmen, daß dies Anregen in der Entladungsröhre vor sich geht. Unter einer solchen Voraussetzung hatte das Abklingen des Nachleuchtens exponentiellen Charakter.

Was das Fortschreiten der Moleküle betrifft, die das Luftnachleuchten ergeben, so stimmen die oben besprochenen Ergebnisse der gegenwärtigen Arbeit mit der Hypothese von S. Pieńkowski überein; dagegen widersprechen sie den Herzbergschen Ergebnissen*, von denen jedoch der Verfasser selbst sagt, daß sie wohl noch qualitativ sind.

Im Zusammenhang mit der oben erwähnten Notiz**, in welcher die Frage der sogenannten „Vorbereitung" der Röhre besprochen war, muß hier erwähnt werden, daß der Unterschied zwischen der „vorbereiteten" und „unvorbereiteten" Röhre im Durchlaufen des Abklingens des Nachleuchtens deutlich zum Vorschein kommt. Die Berechnung des Erlöschens der verzögerten Lumineszenz nach Abschaltung der Entladung führt nach Pieńkowski*** im Widerspruch mit der Erfahrung zu dem Ergebnis, daß die Leuchterscheinungen in weiterer Entfernung von der Entladungsbahn schneller abnehmen müssen, als in der Nähe. Ein solches Erlöschen aber haben wir nur in den „vorbereiteten" Röhren beobachtet; in der „unvorbereiteten" Röhre, in welcher erst das Nachleuchten aufzutreten beginnt, gewöhnlich mit schwacher Intensität und mit kurzer Dauer, findet das Erlöschen nach dem Abschalten des Stromes

* G. Herzberg, l. c.
** M. Majewska u. W. Bernhardt, l. c.
*** S. Pieńkowski, l. c.

so statt, wie es die Hypothese der diffundierenden Moleküle erfordert, d. h. von den von der Entladungslinie weit entlegenen Stellen zu den näheren.

Die gewonnenen Ergebnisse der spektrographischen Untersuchungen über das Spektrum des Nachleuchtens und die Absorption der zu diesem Nachleuchten angeregten Luft werden jetzt bearbeitet und sollen in der nächsten Zeit veröffentlicht werden. Hier ist zu bemerken, daß dies Spektrum im sichtbaren Gebiete kontinuierlich ist, im Ultraviolett aber aus einem linienartigen Gebilde besteht.

Herrn Professor Dr. S. Pieńkowski möchte ich auch an dieser Stelle für die mir durch Rat und Tat erwiesene Unterstützung meinen tiefsten Dank aussprechen.

Warschau, Inst. f. Experimentalphysik d. Universität, Juni 1928.

Schwingungen piezoelektrischer Quarzstäbe, hervorgerufen durch ein ungleichförmig verteiltes Feld.

Von **S. J. Sokoloff** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juni 1928.)

Das Problem der Schwingungen piezoelektrischer Quarzstäbe, die durch ein gleichförmiges elektrisches Wechselfeld hervorgerufen werden, wurde ausführlich von M. v. Laue untersucht*.

In der Annahme, daß die piezoelektrische Quarzlamelle in der Richtung der X-Achse eine sehr geringe, hingegen in der Richtung der Y-Achse eine sehr beträchtliche Ausdehnung aufweist, und unter Vernachlässigung der Felddruckwirkung, die durch piezoelektrische Ladungen entsteht, stellt M. v. Laue für die Schwingung der Lamelle die Gleichung auf:

$$\mu s_{11} \frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 v_0}{\partial y^2} + \frac{\beta}{s_{11}} \frac{\partial^3 v_0}{\partial y^2 \partial t} \tag{1}$$

mit der Grenzbedingung:

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}} \frac{\partial^2 v_0}{\partial y \partial t} = -d_{11} E + \gamma \frac{\partial E}{\partial t}; \tag{2}$$

die endgültige von ihm gegebene Lösung, die die Gleichung (1) sowie die Grenzbedingung (2) befriedigt, hat folgenden Ausdruck:

$$V_m = \frac{16 d_{11} s_{11} \sqrt{\mu s_{11}}\, Y^2 E_m}{(2n+1)^3 \pi^3 \beta}, \tag{3}$$

hier ist

d_{11} der piezoelektrische Modul,
s_{11} der Elastizitätsmodul,
$\sqrt{\mu s_{11}}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit,
n die Ordnungszahl des Obertons im Quarz,
β der Reibungskoeffizient.

Aus dem Ausdruck (3) geht hervor, daß die Schwingungsamplitude der Quarzlamelle $(2n+1)^3$ umgekehrt proportional ist, d. h. die Schwingungsamplitude des fünften Obertons ist nur etwa $^1/_{50}$ der Schwingungsamplitude des ersten Obertons (wobei selbstverständlich gleiche Erregung vorausgesetzt wird).

Dieses theoretisch abgeleitete Verhältnis der Schwingungsamplituden verschiedener Obertöne wird auch von der Praxis in einiger Annäherung

* ZS. f. Phys. **34**, 347, 1925.

bestätigt. Die gegenwärtige Technik hochfrequenter Schwingungen stellt aber die Forderung, Quarzlamellen gerade in den hohen Obertönen zu erregen, was jedoch mit gleichförmig verteilten elektrischen Feldern sehr schwer gelingt. Dies Problem wurde dennoch von Professor L. J. Mandelstam und N. D. Papalexi im Zentralen Leningrader Radiolaboratorium durch Anwendung eines ungleichförmig verteilten elektrischen Feldes befriedigend gelöst, wobei stärkere Erregung und daher auch stärkere Wirkungen erzielt werden konnten. Zur Ausbildung eines solchen Feldes wurden besondere Elektroden von Kammform, Fig. 1, benutzt, die starke

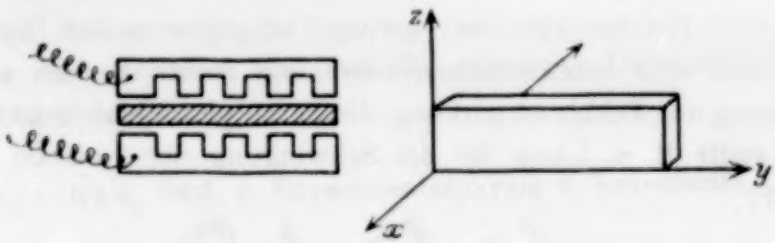


Fig. 1.

Felder gerade in den Wellenbäuchen der gewünschten Obertöne der erregbaren Lamellen erzeugten. In der vorliegenden Arbeit wird nun versucht, die angewandte Methode theoretisch zu begründen und die Schwingungsamplitude der Quarzlamelle für den n-ten Oberton rechnerisch zu ermitteln.

Quarz gehört dem trigonalen System an, bei dem die Z-Achse die dreizählige Symmetrieachse und die X-Achse eine der zweizähligen Achsen ist. Ein Symmetriezentrum und eine Symmetrieebene hat Quarz nicht. Seine Formel nach Voigt ist:

$$A_z^3 A_x^2,$$

seine piezoelektrischen Konstanten können nach folgendem Schema geordnet werden:

$$\begin{matrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & 0_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \tag{4}$$

Für den uns beschäftigenden Fall wollen wir den Quarz als ein Parallelepiped betrachten, dessen Länge in der Richtung der Y-Achse, dessen Breite in der der X-Achse (elektrische Achse) und dessen Höhe in der der Z-Achse (optische Achse) liegt. Das Erregungsfeld wollen wir in folgender Form darstellen:

$$\mathfrak{E} = E e^{i\nu t} \cos(py). \tag{5}$$

Betrachten wir zunächst den statischen Fall: die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen Feld und Deformation bestimmt sich aus

$$\xi = -(e_{11} X_x - e_{11} Y_y + e_{14} Y_z)\mathfrak{E}_x + (e_{14} Z_x + e_{11} X_y)\mathfrak{E}_y, \qquad (6)$$

wobei e_{ik} die piezoelektrische Konstante

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad z_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y},$$

die Deformationskomponenten,

$$\mathfrak{E}_x, \quad \mathfrak{E}_y, \quad \mathfrak{E}_z$$

die Feldkomponenten bedeuten. In unserem Falle ist

$$\mathfrak{E}_x = E \cos(p y),$$

und die anderen Komponenten sind sämtlich gleich Null. Die Elastizitätsspannungen sind leicht aus den folgenden Beziehungen zu ermitteln:

$$\left.\begin{aligned} X_x &= -\frac{\partial \xi}{\partial x_x} = -e_{11} E \cos(p y) \\ Y_y &= -\frac{\partial \xi}{\partial y_y} = \quad e_{11} E \cos(p y) \\ Y_z &= \quad \frac{\partial \xi}{\partial y_z} = -e_{14} E \cos(p y) \end{aligned}\right\} \; Z_z = Z_x = X_y = 0. \qquad (7)$$

Die Deformationsgrößen können ausgedrückt werden durch die Elastizitätsmoduln und die Elastizitätsspannungen der Deformation nach den folgenden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} (1)\ \frac{\partial u}{\partial x} &= -s_{11} X_x - s_{12} Y_y - s_{14} Y_z \\ (2)\ \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} &= -s_{11} X_x + s_{14} Y_y - s_{44} Y_z \\ (3)\ \frac{\partial v}{\partial y} &= -s_{21} X_x - s_{11} Y_y + s_{14} Y_z \\ (4)\ \frac{\partial w}{\partial z} &= -s_{13} X_x - s_{13} Y_y \end{aligned}\right| \begin{aligned} &\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \\ &\\ &\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{aligned} \qquad (8)$$

wobei die s_{ik} die Elastizitätsmoduln bedeuten, welche schematisch folgendermaßen dargestellt werden können:

$$\begin{array}{cccccc} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 & 0 \\ & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 & 0 \\ & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 0 \\ & & & & s_{11} & 2 s_{14} \\ & & & & & 2 (s_{11} - s_{12}) \end{array} \qquad (9)$$

Unter Berücksichtigung der Bedingungen

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} = 0$$

(d. h. die Z-Achse bleibt unverrückt, und es findet auch keine Drehung um diese Achse statt) können für die Verrückungskomponenten u, v, w folgende Ausdrücke geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} u &= (e_{11}s_{11} - s_{12}e_{11} + s_{14}e_{14})\,E\cos(py)\,.\,X, \\ w &= (s_{13}e_{11} - e_{11}s_{13})\,E\cos(py)\,.\,Z = 0, \\ v &= \frac{(s_{12}e_{11} - s_{11}e_{11} - s_{14}e_{14})\,.\,E\sin(py)}{p} \\ &\quad + (+s_{11}e_{11} + e_{14}s_{44} + e_{14}s_{44})\,.\,Z\,.\,E\,.\cos(py). \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Die Schwingungsgleichung des Quarzstabes. Wir wollen schreiben $Y_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y}$, wo $\varphi(yt)$ eine zunächst unbekannte Funktion sei; für die Komponenten X_x, Y_z behalten wir ihre alten Ausdrücke bei, d. h.:

$$\left.\begin{aligned} X_x &= -e_{11}E e^{ivt}\cos(py), \\ Y_z &= -e_{14}E e^{ivt}\cos(py). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung (10) hat die Verrückungskomponente v folgende Form:

$$v = \frac{(s_{12}e_{11} - s_{14}e_{14})\,E\,.\sin(py)}{p} - (-s_{14}e_{11} - s_{44}e_{14})\,z\,.\,E\cos(py) - s_{11}\varphi(y) + s_{14}\frac{\partial \varphi}{\partial y}\cdot z. \quad (12)$$

Die bekannte Formel der Elastizitätstheorie für die potentielle Energie elastischer Deformationen:

$$P = \tfrac{1}{2}(s_{11}X_x^2 + s_{11}Y_y^2 + \cdots + 2s_{12}X_xY_y + \cdots + 2s_{14}Y_z\cdot Y_y), \quad (13)$$

ergibt, kombiniert mit (11), folgenden Ausdruck für die potentielle Energie der elastischen Deformationen des Quarzstabes:

$$V_e = \frac{1}{2}Q\int\left\{\left[s_{11}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 - 2E\cos(py)\,\frac{\partial \varphi}{\partial y}(s_{12}e_{11} - s_{14}e_{14})\right] + s_{11}e_{11}^2E^2\cos^2(py)\right\}dy. \quad (14)$$

In der Gleichung (14) ist die Integration nur längs der Y-Achse ausgeführt, die Integration längs der X- und Z-Achse ist hier durch den Querschnitt Q zu ersetzen.

Nach Voigt ist die potentielle Energie des Quarzstabes infolge piezoelektrischer Ladungen gleich

$$\xi = -d_{11} E \cos(py) \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \cdots B, \tag{14'}$$

wobei d_{11} die piezoelektrischen Moduln bedeutet (B ist eine Konstante), die schematisch durch

$$d_{jk} = \sum_h e_{jh} \cdot s_{hk}$$

dargestellt werden. (14) und (14') zusammen ergeben als Ausdruck für die gesamte potentielle Energie des Quarzstabes

$$V = \frac{1}{2} Q \int s_{11} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 - 2 e_{11} E \cos(py) \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \psi(y) \right] dy, \tag{15}$$

wobei $\psi(y)$ eine bekannte Funktion von y ist.

Die kinetische Energie des Quarzstabes ergibt sich aus dem Ausdruck

$$T = \frac{\mu}{2} \int \dot{v}^2 \, dx \, . \, dy \, . \, dz, \tag{15'}$$

wobei $\dot{v} = \dfrac{\partial v}{\partial t}$ ist.

Mit Rücksicht auf (12) läßt sich (15') schreiben:

$$T = \frac{\mu}{2} Q \int \left[s_{11}^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 - 2 s_{11} E \frac{\partial \varphi}{\partial t} [a \sin(py) + b \cos(py)] + \psi(y) \right] dy, \tag{16}$$

dabei ist

$$a = \frac{s_{12} e_{11} - s_{14} e_{14}}{p},$$

$$b = z \, . \, (s_{14} e_{11} + s_{44} \cdot e_{14}).$$

Nachdem wir die potentielle und die kinetische Energie des Quarzstabes erhalten haben, wollen wir nun den Ausdruck für die Arbeit der Kräfte der inneren Reibung suchen.

b_{is} seien die Koeffizienten der inneren Reibung.

Nach Voigt ist die Arbeit $d\alpha_i$ dieser Kräfte gleich

$$\left.\begin{aligned} d\alpha_i = {} & b_{11} \frac{\partial x_x}{\partial t} \delta x_x + b_{12} \frac{\partial y_y}{\partial t} \delta x_x + b_{13} \frac{\partial z_z}{\partial t} \delta x_x + b_{14} \frac{\partial y_z}{\partial t} \delta x_x \\ & + b_{15} \frac{\partial z_x}{\partial t} \delta x_x + b_{16} \frac{\partial x_y}{\partial t} \delta x_x, \\ & b_{21} \frac{\delta x_x}{\partial t} \delta y_y + b_{22} + \cdots \\ & \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \\ & b_{61} \frac{\partial x_x}{\partial t} \delta z_x + b_{62} \frac{\partial y_y}{\partial t} \delta z_x + b_{63} \frac{\partial z_z}{\partial t} \delta z_x + b_{64} \frac{\partial y_z}{\partial t} \delta z_x \\ & + b_{65} \frac{\partial z_x}{\partial t} \delta z_x + b_{66} \frac{\partial x_y}{\partial t} \delta z_x, \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

wobei A_x, B_y, C_z, A_y, B_c, C_x, A_z, B_x, C_y die Komponenten dieser Kräfte sind; für sie gilt:

$$\left.\begin{aligned} -A_x &= b_{11}\frac{\partial x_x}{\partial t} + b_{12}\frac{\partial y_y}{\partial t} + b_{13}\frac{\partial z_z}{\partial t} + \cdots b_{16}\frac{\partial x_y}{\partial t} \\ &\vdots \\ -A_y &= b_{61}\frac{\partial x_x}{\partial t} + b_{62}\frac{\partial y_y}{\partial t} + \cdots\cdots\cdots b_{66}\frac{\partial x_y}{\partial t} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Da aber

$$\begin{aligned} B_z &= C_y, \\ C_x &= A_z, \\ A_y &= B_x, \end{aligned}$$

so kann (17) geschrieben werden:

$$\begin{aligned} d\alpha_i = {} & b_{11}\frac{\partial x_x}{\partial t}\delta x_x + b_{12}\left(\frac{\partial y_y}{\partial t}\delta x_x + \frac{\partial x_x}{\partial t}\delta y_y\right) \\ & + b_{13}\left(\frac{\partial z_z}{\partial t}\delta x_x + \frac{\partial x_x}{\partial t}\delta z_z\right) + \cdots b_{22}\frac{\partial y_y}{\partial t}\delta y_y + \cdots \end{aligned} \tag{19}$$

Werden nun in (19) die für x_x, y_y, y_z oben angegebenen Ausdrücke eingesetzt, so erhalten wir für die Arbeit der Kräfte der inneren Reibung den Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} d\alpha_i = {} & -\Big[-s_{11}b_{11}e_{11}\dot{E}\sin(py) - s_{14}e_{14}b_{11}\dot{E}\sin(py) \\ & \qquad + \cdots + s_{12}b_{11}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t}\Big]\delta\frac{\partial\varphi}{\partial y} \\ & -\Big[-s_{21}b_{12}e_{11}\dot{E}\sin(py) + s_{14}b_{12}e_{14}\dot{E}\sin(py) \\ & \qquad + -s_{11}b_{11}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t}\Big]\delta\frac{\partial\varphi}{\partial y} \\ & -\Big[-s_{11}b_{12}e_{11}\dot{E}\sin(py) + s_{13}b_{13}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t}\Big]\delta\frac{\partial\varphi}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Durch Einführung der Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} -2\beta &= \sum b_{ih}s_{i_2}s_{h_2} \\ 2\alpha &= e_{11}\sum_{ih} b_{ih}s_{i_2}s_{h_2} - e_{14}\sum_{ih} b_{ih}s_{i_2}s_{h_4} \end{aligned}$$

und Ausführung der Integration wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\delta A = Q\int\left\{\alpha\cdot\dot{E}\cos(py) + \beta\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t}\right\}\delta\frac{\partial\varphi}{\partial y}\cdot dy. \tag{21}$$

Die Variation der potentiellen Energie ist nach (15):

$$-\delta(V_e + V_p) = -\frac{1}{2} Q \int dy\, s_{11} \Big[\frac{\partial \varphi}{\partial y} \delta \frac{\partial \varphi}{\partial y} - E e_{11} \cos(py)\, \delta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \psi(y) \Big], \quad (22)$$

die Variation der kinetischen Energie ist ebenfalls nach (16):

$$\delta T = \frac{\mu}{2} Q \int dy \Big[s_{11}^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta \frac{\partial \varphi}{\partial t} - s_{11} \dot{E} . \Delta . \delta \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \cdots \Big]. \quad (23)$$

Hier ist

$$\Delta = a \sin(py) + b \cos(py).$$

Die Variation der Arbeit der Reibungskräfte ist nach (21) gleich

$$\delta A = -Q \int dy \Big[\alpha E \cos(py) + \beta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial t} \Big] \delta \frac{\partial \varphi}{\partial y}\, dy. \quad (24)$$

Die Ausdrücke (22), (23), (24) geben uns die Möglichkeit, die Differentialgleichung und die Grenzbedingungen für die Schwingungen des Quarzstabes aufzustellen, die wir aus dem Hamiltonschen Prinzip

$$\int [\delta T - \delta V - \delta A]\, dt = 0 \quad (24')$$

ableiten wollen.

Durch einfache Rechnung gelangen wir zu einem Integralausdruck mit $\delta\varphi$ als Faktor. Dies Integral ergibt unmittelbar die gesuchte Differentialgleichung.

Das Randintegral, bezogen auf die Enden $\pm Y$, ergibt die Grenzbedingungen, wobei angenommen wird, daß $\delta\varphi$ an den Enden des Stabes verschwindet. Die Differentialgleichung der Schwingungen des Quarzstabes und die Grenzbedingungen können daher wie folgt geschrieben werden:

$$\mu s_{11} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\beta}{s_{11}} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y^2 \partial t} + E p e_{11} \sin(py) - \frac{\dot{E} . \alpha p \sin(py)}{s_{11}} + \mu \ddot{E} \big(a \sin(py) + b \cos(py)\big) = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial t} = e_{11} E \cos(py) - \frac{\alpha}{s_{11}} \dot{E} \cos(py). \quad (26)$$

Mit Hilfe folgender Bezeichnungen:

$$\varphi - \frac{\big(a \sin(py) + b \cos(py)\big) E}{s_{11}} = v_0, \quad (26')$$

können (25) und (26) umgeformt werden:

$$\mu s_{11} \frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 v_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^3 v_0}{\partial y^2 \partial t} (b_{11} + b_{12}) \frac{s_{12}^2}{s_{11}} - E p^2 \sin (p y) - E p^2 b \cos (p y) + E p \sin (p y), \quad (27)$$

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}} \frac{\partial^2 v_0}{\partial y \partial t} = - d_{11} E \cos (p y) + \gamma \dot{E} \cos (p y), \quad (28)$$

wobei

$$(b_{11} + b_{12}) = \frac{2 \beta}{(s_{12})^2}, \quad \alpha = \frac{- s_{12} [e_{11} b_{11} s_{12} + e_{14} b_{11} + e_{14} b_{14} s_{44}]}{2},$$

$$\gamma = \frac{\alpha + e_{11} s_{12} - e_{14} s_{14}}{s_{11}} \beta, \quad d = e_{11} s_{11} - e_{11} s_{12} + e_{14} s_{14}.$$

Nach Vernachlässigung einzelner Koeffizienten vereinfachen sich (27) und (28) schließlich zu

$$\mu s_{11} \frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 v_0}{\partial y^2} + \frac{(b_{11} + b_{12}) \cdot s_{12}^2}{s_{11}} \frac{\partial^3 v_0}{\partial y^2 \partial t} - \frac{E p^2 \cdot b \cos (p y) \cdot e^{i \nu t}}{s_{11}}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}} \cdot \frac{\partial^2 v_0}{\partial y \partial t} = - d_{11} E \cos (p y) + \gamma \dot{E} \cos (p y). \quad (30)$$

Man sieht, daß wie die Gleichung (29), so auch die Grenzbedingungen (30) nicht homogen sind.

Wir wollen nun die Lösung der Differentialgleichung (29) suchen, die den Randbedingungen (30) genügt.

Die Funktion, welche (29) und (30) befriedigt, ist

$$V = V_m e^{i(\nu t - \varphi)} \cos (p y). \quad (31)$$

Diese Funktion in (29) eingesetzt, gibt mit Weglassen der rechten Seite die charakteristische Gleichung

$$\nu^2 = \frac{p^2}{\mu s_{11}} [1 + i \nu \cdot s_{11} (b_{11} + b_{12})], \quad (32)$$

woraus $\nu = \frac{p_n}{\sqrt{\mu s_{11}}}$ als die Frequenz der Eigenschwingung des Quarzstabes folgt.

Das positive imaginäre Glied gibt die Frequenzen der gedämpften Schwingungen:

$$\nu = \frac{i (b_{12} + b_{11}) p^2}{\mu}.$$

Der Resonanzfall. Wir betrachten nun den Fall, daß die Frequenz der erzwungenen stationären Schwingungen mit der Frequenz einer der Eigenschwingungen angenähert übereinstimmt.

Es sei

$$k = k_n + \varkappa + i\lambda.$$

Auf Grund der Gleichung (32) erhalten wir für $\varkappa$ und λ die Werte:

$$\varkappa = \sqrt{\mu s_{11}}\,(\nu - \nu_n), \quad \lambda = -\frac{p_n^2 s_{12}^2 (b_{11} + b_{12})}{s_{11}\sqrt{\mu s_{11}}}.$$

(31) in (30) eingesetzt gibt den Ausdruck

$$V_m \cdot p \cdot \operatorname{tang}(p\,y)\,[1 + s_{12}(b_{11} + b_{12})\,i\,\nu] = -d_{11}E, \qquad (33)$$

und für den Fall $E = 0$ muß sein:

$$\operatorname{tang}(p\,y) = 0.$$

Die Wurzeln dieser Gleichung sind

$$p = \frac{n\pi}{Y},$$

wobei

$$n = 1, 2, 3 \ldots,$$

also ist

$$\nu_n = \frac{p_n}{\sqrt{\mu s_{11}}} = \frac{n \cdot \pi}{\sqrt{\mu s_{11}} \cdot Y},$$

und die Amplitude der Schwingungen des Quarzstabes ist

$$V_m = \frac{d_{11}E}{p \operatorname{tang}(p\,y)\sqrt{1 + s_{11}^2 (b_{11} + b_{12})\,\nu^2}}.$$

Den Ausdruck $p_0 \operatorname{tang}(p_0\,y)$ können wir in eine Taylorsche Reihe entwickeln und aus ihr das erste Glied $p(p - p_0) = p_0(\varkappa + i\lambda)$ entnehmen.

Nach sämtlichen Umformungen und Vernachlässigungen der verhältnismäßig kleinen Glieder gelangen wir zum Ausdruck

$$V_m = \frac{d_{11}E}{p_0\sqrt{\mu s_{11}(\nu - \nu_n)^2 + \dfrac{(b_{11} + b_{12})^2 \cdot s_{11}^4 \nu_n^2}{4}}}. \qquad (34)$$

Im Resonanzfall haben wir

$$V_m = \frac{E d_{11} Y^2 \sqrt{\mu s_{11}}}{\pi^3 n^3 (b_{11} + b_{12}) s_{11}}; \qquad (35)$$

(31) in (29) (mit letztem Gliede) eingesetzt:

$$V_m\left(\mu\nu^2 - \frac{p^2}{s_{11}} - i\,\nu\,p^2 (b_{11} + b_{12})\right) e^{i\varphi} = \frac{E p^2 b}{s_{11}^2},$$

$$V_m = \frac{E \cdot p^2 b}{s_{11}^2 \sqrt{\left(\mu\nu^2 - \dfrac{p^2}{s_{11}}\right)^2 + \nu^2 p^4 (b_{11} + b_{12})^2}}, \quad \nu = \frac{p}{\sqrt{\mu s_{11}}},$$

$$V_m = \frac{E p^2 b}{s_{11}^2 (b_{11} + b_{12}) p^3} = \frac{E \cdot b \cdot \sqrt{\mu s_{11}} \cdot Y}{\pi \cdot n (b_{11} + b_{12}) s_{11}^2},$$

ergibt die Schwingungsamplitude in der Form

$$V_m = \frac{E \cdot b \cdot \sqrt{\mu s_{11}}\, Y}{s_{11}^2\, n\,(b_{11} + b_{12})}. \tag{36}$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (29) mit den Grenzbedingungen (30) ist die Summe von (35) und (36) (35 + 36):

$$V_m = \frac{E d_{11} Y^2 \sqrt{\mu s_{11}}}{\pi^3 n^3 (b_{11} + b_{12})\, s_{11}} + \frac{E \cdot b \cdot \sqrt{\mu s_{11}} \cdot Y}{s_{11}^2 \cdot n\,(b_{11} + b_{12})}. \tag{37}$$

Das letzte Glied des Ausdrucks (37) ist bedeutend größer als das erste, und daher kann man (37) in der endgültigen Form schreiben:

$$V_m = \frac{E \cdot b \sqrt{\mu s_{11}} \cdot Y}{s_{11}^2 \cdot n\,(b_{11} + b_{12})}.$$

Aus diesem Ausdruck folgt, daß bei der obenerwähnten Erregungsmethode des Quarzstabes die Schwingungsamplituden nicht wie bei v. Laue umgekehrt proportional der dritten Potenz der Ordnungszahlen des Obertons sind, sondern umgekehrt proportional der ersten Potenz.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht versäumen, den Herren Professoren L. Mandelstam und N. Papalexi für das meiner Arbeit bezeugte Interesse meinen besten Dank auszudrücken.

Leningrad, Zentrales Radiolaboratorium, Juni 1928.

Bemerkung zur Verbreiterung von Spektrallinien durch die Dampfdichte der absorbierenden Atome.

Von **Eckhart Vogt** in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 30. Juni 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Messungen der „Kopplungsverbreiterung" von W. Schütz einerseits, B. Trumpy andererseits Effekte verschiedener Größenordnung ergeben.

Es ist W. Schütz* gelungen, bei den *D*-Linien an Hand von Beobachtungen des magnetooptischen Righieffektes in reinem Na-Dampf die Beeinflussung der „natürlichen" Dämpfungsbreite durch die Einwirkung gleichartiger Atome zu verfolgen. Diese „Kopplungsverbreiterung" konnte wohl von der Stoßverbreiterung durch Fremdgase unterschieden werden, die erst bei erheblich größeren Drucken einsetzt. In seiner Arbeit schildert Schütz eingehend den gegenwärtigen Stand der Verbreiterungsfrage; er bespricht dabei (l. c. S. 61) auch die Ergebnisse von Trumpy**, der bei hohen Fremdgasdrucken eine Kopplungsverbreiterung der Hg-Resonanzlinie 2537 fand, in quantitativer Übereinstimmung mit der Theorie von Holtsmark***. An diesem Punkt erwähnt nun Schütz nicht, daß es sich bei Trumpy um einen Effekt von ganz anderer Größenordnung handelt, als bei seinen eigenen Befunden. Es wurde bereits früher**** darauf hingewiesen, daß eine Berechnung der Trumpy-Holtsmarkschen Kopplungsbreite für reine Metalldämpfe zu abnorm großen Verbreiterungen führt, die unbedingt zu den verschiedensten älteren Erfahrungen in Widerspruch stehen. Dieser Widerspruch hat nichts damit zu tun, daß „die Holtsmarksche Theorie das Konstantwerden der Linienbreiten bei niederen Dampfdichten nicht wiedergibt", weil sie die natürliche Dämpfungsbreite als Grenzbreite nicht enthält. (Diese Vernachlässigung könnte ja höchstens bei niederen Drucken zu kleine Breiten ergeben, nicht aber fast um drei Größenordnungen zu große.)

Besonders deutlich wird der Widerspruch durch zahlenmäßigen Vergleich der Messungen von Schütz und von Trumpy. Folgende Tabelle enthält unter ω' einerseits einige der von Trumpy gemessenen

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.
** B. Trumpy, ebenda **40**, 594, 1927.
*** J. Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
**** R. L. Hasche, M. Polanyi und E. Vogt, ebenda **41**, 587, 1927.

„Kopplungsbreiten“ (in seiner Bezeichnung*: $2\nu' - 2b$), wie sie aus seiner Tab. 1 und Fig. 1 hervorgehen. Daneben stehen die zu der gleichen Atomzahl N im Kubikzentimeter gehörigen Schützschen Kopplungsbreiten, die sich aus der Kurve in seiner Fig. 13 durch Multiplikation der Ordinaten $\frac{\nu'}{\nu'_0} = \frac{\omega'}{\omega'_0}$ mit $\omega'_0 = 0{,}64 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ ergeben:

N	$\sqrt{\varrho}$**	Trumpy		Schütz
		Aufnahme Nr.	ω'	ω'
$1{,}52 \cdot 10^{14}$	$6{,}9 \cdot 10^{11}$	92a	$0{,}6 \cdot 10^{11}$	$1{,}1 \cdot 10^{8}$
2,97	9,7	93a	1,0	1,7
8,75	16,7	94a	1,8	3,1
1,83	7,6	90a	0,5	1,2
7,78	15,7	90b	1,4	2,9
17,32	23,5	91b	2,3	6,1
3,32	10,3	95a	0,7	1,8
6,10	13,9	98a	1,3	2,6
20,13	25,3	98b	2,0	7,0

Trumpys „Kopplungsbreiten“ sind also 300- bis 600mal so groß, wie die von Schütz für die gleiche Atomzahl im Kubikzentimeter gefundenen. Bei diesen Verbreiterungen war für Trumpy die „natürliche“ Dämpfungsbreite als Grenzwert bei niedrigen Dampfdichten selbstverständlich nicht zu erreichen. Die Schützschen Messungen der Kopplungsbreite in reinen Metalldämpfen erhärten aufs neue die Ansicht, daß der Trumpysche Effekt — falls er wirklich reell ist — an den hohen Fremdgasdruck gebunden ist und höchstens durch eine Theorie der Überlagerung von Kopplungseffekt und Stoßdämpfung zu erklären wäre.

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **40**, 594, 1927.

** $\left(\varrho = N \frac{4\pi e^2}{m}\right)$.

Über die Differentialgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie*.

Von **Herbert Handrek** in Kahla (Thüringen).

(Eingegangen am 22. Juni 1928.)

Es wird versucht, einige Feldgesetze der allgemeinen Relativitätstheorie durch allgemeine Methoden voneinander zu sondern und Bedingungen anzugeben, die physikalisch sinnvolle invariante Gleichungen erfüllen müssen. Es ergibt sich: Die Invarianz der Gleichungen bedingt, daß die Anzahl der voneinander unabhängigen Gleichungen gleich $n-4$ sein muß, wenn die Anzahl der gesuchten Funktionen gleich n ist (§ 3). Die Charakteristiken fordern, daß die bestehenden Relationen nicht linear sind, liefern eine Trennung in Nah- und Fernwirkungsgesetze und geben die Linien der Wirkungsausbreitung an (§ 4 bis 8). Aus dem Bestehen der Erhaltungssätze folgt die Ableitbarkeit aus einem Variationsprinzip (§ 9, 10). Schließlich wird gezeigt, daß die regulären Lösungen der Feldgleichungen ohne Materie eine gravitationslose Welt ergeben (§ 11).

Es mögen zuerst die Hilfsmittel aus der Charakteristikentheorie zusammengestellt werden.

§ 1. Über Charakteristiken partieller Differentialgleichungen und von Systemen partieller Differentialgleichungen. Die Charakteristiken von Systemen partieller Differentialgleichungen zweiter und höherer Ordnung sind bisher nicht behandelt worden. Ihre Aufstellung ergibt sich als naturgemäße Verallgemeinerung aus den Charakteristiken einzelner partieller Differentialgleichungen. Als Charakteristiken einer partiellen Differentialgleichung erster Ordnung wollen wir diejenigen Linien bezeichnen, auf denen sich nach Vorgabe der gesuchten Funktion die ersten Ableitungen mit Hilfe der Differentialgleichung nicht bestimmen lassen. Die hier als charakteristische Kurven bezeichneten Linien erhält man als Projektion der Charakteristiken** in gewöhnlichem Sinne auf die Ebene der unabhängigen Variablen. Diese Kurven erhält man durch Integration der beiden ersten Differentialgleichungen für die charakteristischen Streifen. Sie werden dann und nur dann unabhängig von der gewählten Lösung der Differentialgleichung sein, wenn diese linear ist. Als Beispiel mag die Differentialgleichung

$$y\frac{\partial u}{\partial x}-x\frac{\partial u}{\partial y}=0$$

* Jenaer Dissertation.

** Im allgemeinen definiert man die charakteristischen Kurven als die Schnittlinien von je zwei benachbarten Integralflächen der Differentialgleichung. (Vgl. E. von Weber, Enzyklopädie der math. Wissensch. II, 1, 1, § 32.)

dienen. Es sind dann also diejenigen Kurven $y = f(x)$ gesucht, auf denen die Vorgabe von u nicht genügt, um aus der Differentialgleichung die Lösung zu erhalten. Man erhält:

$$-y\frac{dy}{dx} - x = 0,$$

oder als die gesuchten Kurven die Schar von Kreisen $x^2 + y^2 = c$. Nun kann man auch direkt bestätigen, daß es nicht genügt, auf diesen Linien die Lösung vorzugeben; denn die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist ja $u = g(x^2 + y^2)$, wo g eine willkürliche Funktion ist.

Die Definition für die Charakteristiken bei Differentialgleichungen erster Ordnung wird für Differentialgleichungen zweiter und höherer Ordnung so verallgemeinert:

Definition: Charakteristische Gebilde einer Differentialgleichung zweiter und höherer Ordnung heißen diejenigen Flächen bzw. Hyperflächen, auf denen die höchsten auftretenden Ableitungen durch die vorhergehenden und die Funktionen selbst mit Hilfe der Differentialgleichung sich nicht bestimmen lassen*. Diese Definition gibt zugleich den Weg zur Aufstellung der Charakteristiken an.

Es sei also eine Differentialgleichung gegeben — sie kann ohne Einschränkung der Allgemeinheit als von zweiter Ordnung angenommen werden:

$$F(h,\ h_{x_1} \dots h_{x_n},\ h_{x_1 x_1} \dots h_{x_n x_n},\ x_{11} \dots x_n) = 0.$$

Dabei sei F eine nach allen Argumenten einmal stetig differenzierbare Funktion. Die Funktion h möge in einem gewissen Gebiet regulär sein. Ferner sollen die höchsten Ableitungen nicht alle gleichzeitig verschwinden. Wir wollen die Differentialgleichung einfacher schreiben:

$$F(h,\ h_u,\ h_{uv},\ x_u) = 0.$$

Ferner seien auf einer $n-1$-dimensionalen Hyperfläche $f(x_1, x_2, \dots x_n) = 0$ die Funktion h sowie ihre ersten Ableitungen h_u bekannt.

Dann sind auf dieser Fläche auch

$$h_{uv} + h_{uf} f_v \quad \text{und} \quad h_{uf} + h_{ff} f_u$$

gegebene Funktionen als Ableitung in dieser Fläche.

Es lassen sich also alle zweiten Ableitungen durch eine unter ihnen vermittelst der Funktion f linear ausdrücken:

$$h_{uv} = h_{ff} f_u f_v + \text{bek. Funkt.}$$

---

* E. von Weber, Enzyklop. der math. Wissensch. II, 1, 1, § 55 und K. Friedrichs u. H. Lewy, Das Anfangswertproblem einer beliebigen nichtlinearen hyperbolischen Differentialgleichung beliebiger Ordnung in zwei Variablen. Math. Ann. **99**, 200, 1928.

Setzt man diese Ausdrücke in die Differentialgleichung ein, so lautet die Bedingung, daß sich die Gleichung nicht nach h_{ff} auflösen läßt, d. h. daß die zweiten Differentialquotienten sich nicht bestimmen lassen

$$\frac{\partial F}{\partial h_{ff}} = 0,$$

da ja $\frac{\partial F}{\partial h_{ff}} \neq 0$ die notwendige und hinreichende Bedingung für die Auflösbarkeit nach h_{ff} und damit nach irgend einer der zweiten Ableitungen ist. Die Differentialgleichung heißt ja dann:

$$h_{ff} \cdot g(f_\mu f_\nu) + \text{bek. Funkt.} = 0.$$

Die Gleichung $\frac{\partial F}{\partial h_{ff}} = 0$ ist eine Differentialgleichung erster Ordnung für die Funktion f, deren Lösungen mit der Bedingung $f = \text{const}$ die Charakteristiken ergeben.

Ebenso ergeben sich die Charakteristiken einer Differentialgleichung höherer Ordnung. Nur treten dann in der bestimmenden Differentialgleichung erster Ordnung die Ableitungen der gesuchten Funktion nicht mehr quadratisch wie bei der Differentialgleichung zweiter Ordnung, sondern in entsprechend höherer Potenz auf.

Als Beispiel* einer solchen Bestimmung sollen die Charakteristiken der Laplaceschen Differentialgleichung in drei Dimensionen angegeben werden. Hier ist

$$F(h, h_\mu, h_{\mu\nu}, x_\mu) = h_{11} + h_{22} + h_{33} = 0.$$

Ferner sei die Fläche gegeben durch $f(x_1, x_2, x_3) = 0$, dann sind

$$\begin{aligned}
&h_{11} + h_{1f} f_1, \\
&h_{1f} + h_{ff} f_1, \\
&h_{22} + h_{2f} f_2, \\
&h_{2f} + h_{ff} f_2, \\
&h_{33} + h_{3f} f_3, \\
&h_{11} = h_{ff} f_1^2 + \text{bek. Funkt.}, \\
&h_{22} = h_{ff} f_2^2 + \quad " \\
&h_{33} = h_{ff} f_3^2 + \quad "
\end{aligned}$$

bekannt als Ableitungen in der Fläche.

---

* Wichtig ist eine ähnliche Bestimmung, z. B. in der geometrischen Optik, als deren Grundlage man bekanntlich die Charakteristikengleichung der Schwingungsgleichung herleitet. Vgl. von Laue, Die Relativitätstheorie, 2. Bd., 1. Aufl., S. 149 und die dort angegebene Literatur.

Durch die Differentialgleichung wird also

$$h_{ff}(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2)$$

gleich einer bekannten Funktion auf

$$f(x_1, x_2, x_3) = 0.$$

Die Differentialgleichung zur Bestimmung der Charakteristiken heißt dann:

$$f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 = 0.$$

Die Charakteristiken eines Systems partieller Differentialgleichungen. Die Definition für die Charakteristiken eines Differentialgleichungssystems läßt sich fast wörtlich von den Charakteristiken einer Differentialgleichung übertragen:

Definition: Als charakteristische Gebilde eines Systems partieller Differentialgleichungen zweiter und höherer Ordnung bezeichnet man diejenigen Flächen bzw. Hyperflächen, auf denen sich die Gleichungen nach Vorgabe der Funktionen und aller Ableitungen außer den höchsten nach keiner der höchsten Ableitungen auflösen lassen.

Es seien also die Gleichungen

$$F_\mu(h_\mu, h_{\mu;\nu}, h_{\mu;\nu\varrho}, x_\nu) = 0 \begin{pmatrix} \mu = 1, 2 \dots m \\ \nu, \varrho = 1, 2 \dots n \end{pmatrix}$$

gegeben (die Indizes nach dem Semikolon bezeichnen die Ableitungen nach den entsprechenden Koordinaten). Über die Funktionen F_μ und und h_μ gelten dieselben Voraussetzungen wie über die Funktionen F und h S. 398.

Ferner seien auf einer n — 1-dimensionalen Hyperfläche

$$f(x_1, x_2 \dots x_n) = 0$$

die Funktionen h_μ sowie ihre ersten Ableitungen $h_{\mu;\nu}$ gegeben.

Dann lassen sich auch hier alle zweiten Ableitungen jeder Funktion durch eine von ihnen vermittelst der Funktion f linear ausdrücken:

$$\begin{aligned} h_{\mu;\nu\varrho} + h_{\mu;\nu f} f_\varrho &\text{ bekannt,} \\ h_{\mu;\nu f} + h_{\mu;ff} f_\nu &\quad \text{„} \end{aligned}$$

Setzt man diese Werte in die Differentialgleichungen ein und fragt nach der Bedingung für die Auflösbarkeit nach den $h_{\mu;ff}$, so ist bekanntlich das Nichtverschwinden der Determinante $\left| \frac{\partial F_\mu}{\partial h_{\sigma;ff}} \right| \begin{pmatrix} \mu, \sigma = 1, 2) \\ \dots m \end{pmatrix}$ dafür notwendig und hinreichend. Die Bedingung dafür, daß die Fläche eine charakteristische ist, heißt also

$$\left| \frac{\partial F_\mu}{\partial h_{\sigma;ff}} \right| = 0.$$

Die charakteristischen Linien dieser Differentialgleichung für die Charakteristiken sollen als „Bicharakteristiken" bezeichnet werden.

§ 2. Die Feldgesetze der Relativitätstheorie. Die Gravitationsgleichungen, die Einstein* im Jahre 1915 aufstellte, lauten:

$$R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R = \varkappa T_{\mu\nu}. \tag{I}$$

Dabei ist $R_{\mu\nu}$ der verjüngte Riemannsche Krümmungstensor

$$R_{\mu\nu} = g^{\varrho\sigma} R_{\mu\varrho\nu\sigma}$$

und

$$R = g^{\mu\nu} R_{\mu\nu}.$$

Hier und im folgenden soll über gleiche Indizes stets summiert werden.

Unter $T_{\mu\nu}$ endlich ist ein Tensor zu verstehen, der allein von der raumzeitlichen Materieverteilung abhängt und als bekannt angesehen werden soll.

Die entsprechenden elektromagnetischen Gleichungen (die verallgemeinerten Maxwellschen Gleichungen) haben die Form:

$$\frac{\partial \mathfrak{f}^{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = \mathfrak{j}^\mu, \tag{Ia}$$

wobei

$$\mathfrak{f}^{\mu\nu} = \sqrt{g} f^{\mu\nu} = \sqrt{g} g^{\mu\varrho} g^{\nu\sigma} f_{\mu\nu},$$

$$f_{\mu\nu} = \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_\mu}.$$

$\mathfrak{j}^\mu = \sqrt{g} s^\mu = \sqrt{g} g^{\mu\varrho} s_\varrho$ ist die Dichte des elektromagnetischen Stromes.

Bei Beschränkung auf ein Gebiet, in dem sich keine elektromagnetischen Ladungen befinden, nehmen die Gleichungen Ia die Gestalt an:

$$\frac{\partial \mathfrak{f}^{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = 0.$$

Die gleichzeitig von Hilbert** aufgestellten Feldgesetze heißen

$$\left.\begin{aligned} R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R &= \varkappa T_{\mu\nu}, \\ (\sqrt{g}\, Q)^\mu &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Sie lassen sich aus einem Variationsprinzip ableiten:

$$\delta \int_X \sqrt{g} H \, dw = 0.$$

Dabei besteht die Invariante H additiv aus zwei Teilen, von denen der eine nur Gravitationsgrößen enthält $H = G + \varkappa Q$. $\sqrt{g} T_{\mu\nu}$ ist die Variationsableitung von $\sqrt{g} Q$ nach den $g^{\mu\nu}$, $(\sqrt{g} Q)^\mu$ die nach den φ_μ.

* A. Einstein, Berl. Ber. 1915, S. 778.

** D. Hilbert, Die Grundlagen der Physik I. Gött. Nachr. 1915, S. 395 und Math. Ann. **92**, 1 ff., 1924.

In dem Spezialfall, daß Q die Maxwellsche Wirkungsfunktion ist, wird

$$T_{\mu\nu} = g^{\varrho\sigma} f_{\mu\varrho} f_{\nu\sigma} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} f_{\varrho\sigma} f^{\varrho\sigma}$$

und die Gleichungen $(\sqrt{g}\,Q)^{\mu} = 0$ gehen über in

$$\frac{\partial \mathfrak{f}^{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = 0.$$

Im Jahre 1919 diskutierte Einstein* die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{4} g_{\mu\nu} R &= \varkappa T_{\mu\nu} \\ \frac{\partial f_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} + \frac{\partial f_{\nu\varrho}}{\partial x_\mu} + \frac{\partial f_{\varrho\mu}}{\partial x_\nu} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III)}$$

($T_{\mu\nu}$ ist der Maxwellsche Tensor) und fand bei dem Versuche, sie im statisch-kugelsymmetrischen Falle zu integrieren, daß das System dabei eine Gleichung zu wenig enthielt.

Da Einsteins** schon früher aufgestellten Gleichungen mit dem sogenannten kosmologischen Gliede in den Gleichungen (III) enthalten sind und die Gleichungen, die er später im Anschluß an Eddington*** angab, jedenfalls von der Verschiedenheit der positiven und negativen Elektrizität keine Rechenschaft ablegen, brauchen sie nicht besonders betrachtet zu werden. Endlich versuchte Einstein**** mit den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R &= \varkappa T_{\mu\nu}, \\ Q_{\mu\nu\varrho\sigma/\tau} + Q_{\mu\nu\sigma\tau/\varrho} + Q_{\mu\nu\tau\varrho/\sigma} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV)}$$

eine Lösung des Quantenproblems. Durch die überzähligen Gleichungen sollten sich die Quantenzustände als einzig mögliche ergeben.

$Q_{\mu\nu\varrho\sigma}$ ist ein Tensor, der aus den $g_{\mu\nu}$ und φ_μ, sowie ihren Ableitungen so gebildet ist, daß er die Symmetriebedingungen des Riemannschen Krümmungstensors erfüllt.

$Q_{\mu\nu\varrho\sigma/\tau}$ bedeutet die kovariante Ableitung von $Q_{\mu\nu\varrho\sigma}$ nach x_τ.

$$Q_{\mu\nu\varrho\sigma/\tau} = \frac{\partial Q_{\mu\nu\varrho\sigma}}{\partial x_\tau} - Q_{\alpha\nu\varrho\sigma}\left\{\begin{matrix}\mu\tau\\ \alpha\end{matrix}\right\} - Q_{\mu\alpha\varrho\sigma}\left\{\begin{matrix}\tau\nu\\ \alpha\end{matrix}\right\}$$

$$- Q_{\mu\nu\alpha\sigma}\left\{\begin{matrix}\varrho\tau\\ \alpha\end{matrix}\right\} - Q_{\mu\nu\varrho\sigma}\left\{\begin{matrix}\sigma\tau\\ \alpha\end{matrix}\right\}.$$

---

* A. Einstein, Spielen Gravitationsfelder im Aufbau der materiellen Elementarteilchen eine wesentliche Rolle? Berl. Ber. 1919, S. 349.

** Derselbe, Kosmolog. Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätslehre. Berl. Ber. 1917, S. 142.

*** Derselbe, Zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berl Ber. 1923, S. 32 bis 38 und Zur affinen Feldtheorie. Berl. Ber. 1923, S. 137—140.

**** Derselbe, Bietet die Feldtheorie Möglichkeiten zur Lösung des Quantenproblems? Berl. Ber. 1923, S. 359.

§ 3. Die Anzahl der unabhängigen Gleichungen der Gravitationstheorie*. Die Gleichungen eines Systems heißen unabhängig voneinander, wenn keine Relationen zwischen ihnen bestehen, die allein auf Grund der Form der Gleichung erfüllt sind. Unter der Anzahl der unabhängigen Gleichungen ist die Anzahl der Gleichungen des gegebenen Systems vermindert um die zwischen ihnen bestehenden Relationen zu verstehen.

Wegen der allgemeinen Invarianz der Feldgesetze sind in der Relativitätstheorie alle physikalisch sinnvollen Aussagen schon durch $n-4$ Gleichungen und die notwendigen Anfangsbedingungen zwischen den n gesuchten Größen eindeutig bestimmt.

Wählt man nämlich ein Gaußsches Koordinatensystem ($g_{\mu 4} = 0$, $g_{44} = -1$ ($\mu = 1, 2, 3$)), so erhält man, da jetzt ebensoviel Gleichungen wie unbekannte Funktionen vorhanden sind, durch die Vorgabe der Anfangswerte nach dem Cauchyschen Existenzsatz eine eindeutige Bestimmung der gesuchten Funktionen.

Die dreidimensionale Hyperfläche, auf der die Anfangswerte gegeben werden, darf natürlich keine charakteristische sein.

Ist die Anzahl der unabhängigen Gleichungen geringer als die um vier verminderte Anzahl der gesuchten Funktionen, so sind diese offenbar durch Anfangsbedingungen und Differentialgleichungen nicht eindeutig bestimmbar.

Endlich ist noch der Fall möglich, daß die Anzahl der unabhängigen Gleichungen $\geqq n-4+1$ ist. Es sei etwa zunächst diese Anzahl $\geqq n$.

Dann kann man folgendermaßen schließen:

Es sei ein Gaußsches Koordinatensystem gegeben, dazu auf einer raumartigen Hyperfläche die nötigen Anfangswerte. Dann ergeben sich durch die Differentialgleichungen eindeutig die Werte der gesuchten Potentiale. (Die Anfangswerte können natürlich wegen der Überbestimmtheit der Gleichungen beschränkt sein).

Andererseits mögen auf dieser selben Fläche die ins Auge gefaßten Anfangswerte vorgegeben sein und ebenso $g_{\mu 4} = 0$ und $g_{44} = -1$ ($\mu = 1, 2, 3$), während über diese Größen im übrigen Teil der Mannigfaltigkeit keinerlei Festsetzung erfolgt.

Dann müssen sich, sofern das Kausalitätsprinzip Geltung haben soll, die gleichen Lösungen wie vorhin ergeben, das bedeutet also, daß in

* Vgl. D. Hilbert, Die Grundlagen der Physik, Math. Ann. **92**, 16 ff., 1924, und Herm. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., 1920, S. 250 ff.

diesem Falle schon durch die Differentialgleichungen und die Anfangswerte ein ausgezeichnetes Koordinatensystem (ev. nur teilweise) festgelegt ist.

Es ergibt sich also:

Ist die Anzahl der unabhängigen Gleichungen $\geqq n-4+1$, so ist das Koordinatensystem nicht mehr frei wählbar.

Die Differentialgleichungen in der Relativitätstheorie werden also von der Art sein müssen, daß die Anzahl der voneinander unabhängigen Gleichungen um vier geringer ist als die Anzahl der zu bestimmenden Potentiale. Damit scheidet der Einsteinsche Versuch (IV) aus.

§ 4. Die Charakteristiken nun liefern eine Bedingung über die Art der Abhängigkeit der Differentialausdrücke. Sind die Relationen nämlich linear, so verschwindet die Determinante, deren Verschwinden die Charakteristiken bestimmt, identisch. Die Relationen müssen also jedenfalls nichtlinear sein, damit man eine bestimmte Differentialgleichung für Charakteristiken erhält.

Ist andererseits die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen größer als die Anzahl der unbekannten Funktionen, so muß, wenn f eine Charakteristik sein soll, diese Funktion einem System von Differentialgleichungen genügen, das dadurch entsteht, daß man alle Determinanten, die sich aus der Matrix

$$\left(\frac{\partial F_\mu}{\partial h_{\nu;\,ff}}\right) \quad \begin{matrix}\mu = 1, 2, \ldots m,\\ \sigma = 1, 2, \ldots r\end{matrix} \qquad m > r,$$

bilden lassen, einzeln gleich Null setzt. Denn dann und nur dann läßt sich das gegebene Gleichungssystem nach keiner der höchsten Ableitungen auflösen.

Feldgesetze dieser Art sind bisher nicht aufgestellt worden; es erübrigt sich daher, auf ihre Besonderheiten hier einzugehen.

Was endlich die physikalische Bedeutung der Charakteristiken angeht, so sind sie die Front des durch die Gleichungen bestimmten Wirkungsvorganges. Die Bicharakteristiken geben die Linien der Fortpflanzungsrichtung der Wirkungsausbreitung an.

Denn die $\frac{dx_\mu}{dt}$ geben ja die Weltrichtung eines jeden Punktes und, sofern sie auf dem Nullkegel $g_{\mu\nu}\frac{dx_\mu}{dt}\frac{dx_\nu}{dt} = 0$ liegen, die Richtung von Wirkungsausbreitungen an*. Da sie die orthogonalen Trajektorien der

* D. Hilbert, Die Grundlagen der Physik II, S. 2.

Hyperflächen $f = \text{const}$ sind, so sind diese die Front der Wirkungsausbreitung.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergibt sich ihrer Größe nach ebenfalls aus der Gleichung

$$g_{\mu\nu}\frac{dx_\mu}{dt}\frac{dx_\nu}{dt} = 0.$$

Diese Gleichung wird dann und nur dann endliche Werte der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ergeben, wenn die quadratische Form

$$g_{\mu\nu}\,dx_\mu\,dx_\nu$$

indefinit ist. In diesem Falle dürfen wir dann von einem Nahewirkungsgesetz reden.

§ 5. Die Charakteristiken und die Bicharakteristiken der Gravitationsgleichungen. Die Charakteristiken und Bicharakteristiken der Gravitationsgleichungen können leicht berechnet werden.

$$R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2}g_{\mu\nu}R = \varkappa T_{\mu\nu},$$

wobei $T_{\mu\nu}$ ein Tensor ist, der sich aus den $g_{\mu\nu}$ und ihren ersten Ableitungen sowie bekannten Funktionen zusammensetzt. Z. B. erfüllt der Maxwellsche Tensor diese Bedingung, wenn wir die φ_μ als bekannt ansehen.

Es ergibt sich:

Die Bicharakteristiken der Gleichungen

$$R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2}g_{\mu\nu}R = \varkappa T_{\mu\nu}$$

sind die geodätischen Nullinien.

Die Determinante, deren Verschwinden die Gleichung für die Charakteristiken angibt, muß jedenfalls eine Invariante sein. Anderenfalls würde sie bei einer Koordinatentransformation ihre Gestalt ändern, während die invarianten Gleichungen natürlich ihre Form beibehalten.

Die höchsten Ableitungen der Gravitationsgleichungen, auf die es ja allein ankommt, heißen:

$$\frac{1}{2}g^{\varrho\sigma}\left(\frac{\partial^2 g_{\mu\varrho}}{\partial x_\nu \partial x_\sigma} + \frac{\partial^2 g_{\nu\sigma}}{\partial x_\mu \partial x_\varrho} - \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho \partial x_\sigma} - \frac{\partial^2 g_{\varrho\sigma}}{\partial x_\mu \partial x_\nu}\right)$$
$$- \frac{1}{4}g_{\mu\nu}g^{\varrho\sigma}g^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial^2 g_{\varrho\alpha}}{\partial x_\sigma \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 g_{\sigma\beta}}{\partial x_\varrho \partial x_\alpha} - \frac{\partial^2 g_{\varrho\sigma}}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} - \frac{\partial^2 g_{\alpha\beta}}{\partial x_\varrho \partial x_\mu}\right).$$

Da also die zweiten Ableitungen nur linear auftreten, wird jedes Glied der Determinante eine quadratische homogene Form der ersten Ableitungen der Funktion f sein. Daher muß auch die ganze Determinante homogen in den ersten Ableitungen von f sein von einem gewissen Grade q, der nicht näher bestimmt zu werden braucht.

Da ferner die Koeffizienten der zweiten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ nur die $g_{\mu\nu}$ und die $g^{\mu\nu}$ sowie Konstante sind und die Determinante eine Invariante sein muß, so folgt als ihr Wert

$$D = k\, g^p (g^{\mu\nu} f_\mu f_\nu)^q,$$

da eine Invariante mit den angegebenen Eigenschaften notwendig diese Form haben muß. (k, p, q sind ganze, positive oder negative Zahlen.)

Als Gleichung der Charakteristiken ergibt sich daher

$$g^{\mu\nu} f_\mu f_\nu = 0.$$

Die charakteristischen Linien dieser Gleichung sind die geodätischen Nullinien*.

Gleichzeitig erkennt man, daß die Bicharakteristiken auf den Charakteristiken senkrecht stehen, denn für ihre Richtung ergibt sich

$$\frac{d x_\mu}{d t} = 2\, g^{\mu\nu} f_\nu$$

d. h. sie sind proportional dem Normalenvektor der Flächen $f = \text{const}$.

§ 6. Die Charakteristiken der Feldgesetze. Ebenso wie die Charakteristiken der Gravitationsgleichungen

$$R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R = \varkappa T_{\mu\nu}$$

lassen sich auch die allgemeinerer Gleichungen bestimmen.

Zu demselben Ergebnis wie bei den Gravitationsgleichungen, nämlich daß die Bicharakteristiken die geodätischen Nullinien sind, gelangt man auch, wenn man nach den charakteristischen Linien der verallgemeinerten Maxwellschen Gleichungen fragt.

$$\frac{\partial \mathfrak{f}^{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = 0 \quad \text{bzw.} \quad = \mathfrak{j}^\mu.$$

Auch bei ihnen treten die höchsten Ableitungen nur linear auf und haben als Koeffizienten allein die $g^{\mu\nu}$. Die Ausbreitungslinien der elektromagnetischen Wirkungen sind daher wieder die geodätischen Nullinien.

Einen Spezialfall hat von Laue** bewiesen. Er zeigt, daß die Lichtstrahlen im Grenzfalle unendlich hoher Frequenz in der allgemeinen Relativitätstheorie geodätische Nullinien sind. Die Maxwellschen Gleichungen, die er nur im statischen Falle braucht, reduzieren sich auf

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\mu \partial x_\nu} + (\text{(niedr. Abl. von } \varphi)) = 0.$$

---

* Vgl. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie **2**, 1. Aufl., S. 150, 1921.

** Derselbe, ebenda **2**, 1. Aufl., S. 147ff., 1921.

Als die charakteristischen Linien der charakteristischen Differentialgleichung liest man wieder unmittelbar die geodätischen Nullinien ab. Man erhält also:

Die Fortpflanzungsrichtungen der elektromagnetischen Wirkungen sind die geodätischen Nullinien.

Dieselben Charakteristiken haben auch alle Gleichungen, die sich aus einem Variationsprinzip derart ableiten lassen, daß die Wirkungsinvariante sich additiv aus einem Gravitations- und elektromagnetischen Anteil zusammensetzt und daß der elektromagnetische Anteil nur die $g_{\mu\nu}$, ihre ersten Ableitungen sowie die φ_μ und $f_{\mu\nu}$ enthält.

Jedoch sind die geodätischen Nullinien dann nicht notwendig mehr die einzigen Bicharakteristiken, wenn die höchsten Ableitungen in den elektromagnetischen Gleichungen anders als linear auftreten.

Denn die bestimmende Determinante hat die Form:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial g_{11;ff}} & \cdots & \frac{\partial H_{44}}{\partial g_{11;ff}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ \frac{\partial H_{11}}{\partial g_{44;ff}} & \cdots & \frac{\partial H_{44}}{\partial g_{44;ff}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{\partial w_1}{\partial \varphi_{1;ff\ldots f}} & \cdots & \cdots & \frac{\partial w_4}{\partial \varphi_{1;ff\ldots f}} \\ 0 & & \vdots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & & & & & & \\ 0 & \cdots & 0 & \frac{\partial w_1}{\partial \varphi_{4;ff\ldots f}} & & & \frac{\partial w_4}{\partial \varphi_{4;ff\ldots f}} \end{vmatrix}$$

oder

$$\left| \frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial g_{\varrho\sigma;ff}} \right| \cdot \left| \frac{\partial w_\mu}{\partial \varphi_{\varrho;ff\ldots f}} \right|,$$

worin $H_{\mu\nu} = 0$ die Gravitationsgleichungen und $w_\mu = 0$ die elektromagnetischen Gleichungen bedeuten. Und hierin kann die zweite Determinante sehr wohl einen Ausdruck ergeben, der von

$$k g^p (g^{\mu\nu} f_\mu f_\nu)^q$$

verschieden ist.

Daher: Die geodätischen Nullinien sind dann und nur dann die einzigen Bicharakteristiken der Feldgleichungen, wenn in der Invariante des bestimmenden Variationsproblems der

Gravitations- und der elektromagnetische Anteil sich additiv zusammensetzen und die höchsten Ableitungen der elektromagnetischen Potentiale als Koeffizienten die allein haben.

§ 7. Nah- und Fernwirkungsgesetze in der allgemeinen Relativitätstheorie. Die Charakteristiken liefern endlich eine Trennung der Feldgesetze in Nah- und Fernwirkungsgesetze.

Unter Nahwirkungsgesetzen sollen solche verstanden werden, deren Charakteristiken eine Schar von dreidimensionalen Hyperflächen sind, so daß für jeden Punkt der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit und zu jeder Lösung der Differentialgleichungen ein reeller Mongescher Kegel gehört. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist in diesem Falle endlich.

Fernwirkungsgesetze sind dann solche, bei denen das nicht der Fall ist. Da nun die Bicharakteristiken den charakteristischen Mongeschen Kegel vollständig überdecken und auf ihnen sich die Wirkungen ausbreiten, so kann bei einem Fernwirkungsgesetz die Ausbreitung der Wirkungen nur auf einer nicht kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Linien erfolgen.

Danach sind alle Gleichungen in der Relativitätstheorie, deren linear voneinander unabhängige Anzahl gleich der Anzahl der gesuchten Funktionen ist, Nahewirkungsgesetze. Für sie ergibt sich ja eine eindeutig bestimmte Differentialgleichung erster Ordnung für die Charakteristiken, die wegen der linearen Unabhängigkeit der Gleichungen auch nicht identisch erfüllt sein kann und infolgedessen eine Schar dreidimensionaler Flächen definiert.

Daß die Bicharakteristiken und daher auch die charakteristischen Flächen reell sind, folgt daraus, daß im Spezialfall der speziellen Relativitätstheorie die Ausbreitung der Wirkungen höchstens mit Lichtgeschwindigkeit vor sich geht.

Ist andererseits die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen größer als die der Unbekannten, so kann wegen der Überbestimmtheit der Gleichungen für die Charakteristiken unmöglich zu jedem Punkt der Mannigfaltigkeit ein dreidimensionaler Kegel gehören, das raum-zeitliche Kontinuum wäre dann also nicht mehr homogen, es wären darin bestimmte Linien und Flächen ausgezeichnet.

§ 8. Die Gleichungssysteme I, II, III und die Gleichungen $R_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$. Aus dem Vorhergehenden folgt, daß die Gleichungen I und II Nahewirkungsgesetze sind.

Die Gleichungen III dagegen sind derart, daß ihre linear voneinander unabhängigen Gleichungen von geringerer Anzahl sind, als die Zahl der unbekannten Funktionen beträgt. Die gesuchten Funktionen sind hier die $g_{\mu\nu}$ und die $f_{\mu\nu}$.

Von den Gleichungen

$$\frac{\partial f_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} + \frac{\partial f_{\nu\varrho}}{\partial x_\mu} + \frac{\partial f_{\varrho\mu}}{\partial x_\nu} = 0$$

sind nur drei voneinander linear unabhängig. Daher ist die Gleichung für die Charakteristiken dieses Systems identisch erfüllt. Wir erhalten so:

Bei den Gleichungen III ist es auf keiner Fläche möglich, durch Angabe der Anfangsbedingungen die gesuchten Funktionen mit Hilfe der Differentialgleichungen zu bestimmen.

Aus diesem Grunde erhielt Einstein auch beim Versuch der Integration im statisch-kugelsymmetrischen Falle eine Gleichung zu wenig zur Bestimmung der $g_{\mu\nu}$ und $f_{\mu\nu}$.

Ein typisches Beispiel für ein Fernwirkungsgesetz bilden die Gleichungen $R_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$, die ausdrücken, daß sich die $g_{\mu\nu}$ in Konstante transformieren lassen.

Da die Anzahl der linear voneinander unabhängigen Gleichungen gleich 20 ist, während nur die 10 Funktionen $g_{\mu\nu}$ zu bestimmen sind, so erfüllt dieses System die Bedingung für ein Fernwirkungsgesetz. Man kann die Charakteristiken sogar ohne weiteres angeben, nämlich: Die Gleichungen $R_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$ haben keine Charakteristiken.

Da die höchsten Ableitungen nur mit Konstanten multipliziert auftreten, die Charakteristikengleichung aber eine Invariante sein muß, können überhaupt keine Charakteristiken existieren, da sich aus dem Vektor f_μ und Konstanten keine Invariante zusammensetzen läßt. Ein Resultat, das auch die bekannten Lösungen bestätigen: alle Gravitationswirkungen verschwinden.

§ 9. Ableitbarkeit von invarianten Differentialgleichungen aus einem Variationsprinzip. E. Noether* hat bewiesen:

1. Ist ein Variationsproblem invariant gegenüber einer unendlichen Gruppe mit ϱ Parametern, so bestehen zwischen den Variationsableitungen ϱ identische Beziehungen.

2. Bestehen zwischen den Variationsableitungen ϱ identische Relationen, so ist das Variationsproblem invariant gegenüber einer Gruppe mit ϱ Parametern.

* E. Noether, Invariante Variationsprobleme, Göttinger Nachr. 1918, S. 235.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß auch die dritte Umkehrung gilt:

3. Bestehen zwischen einem Differentialgleichungssystem, das gegenüber einer unendlichen Gruppe mit ϱ Parametern invariant ist, ϱ identische Relationen von bestimmter Art, so läßt sich das Gleichungssystem aus einem Variationsprinzip ableiten.

Bevor dies bewiesen werden soll, mögen diese Identitäten noch einmal abgeleitet werden, und zwar gleich in dem Spezialfall $\varrho = 4$, wobei die zu variierenden Funktionen die Gravitations- und elektromagnetischen Potentiale sein sollen.

Identische Relationen zwischen den Lagrangeschen Ableitungen eines allgemein invarianten Variationsprinzips*. Es sei also ein Variationsproblem

$$\int\int\int\int_{\bar{X}} \mathfrak{W}\, d\omega = \text{Extr.}$$

gegeben. Integriert werde über einen endlichen Teil x der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit und es bedeute $dw = dx_1\, dx_2\, dx_3\, dx_4$ und $\mathfrak{W} = W\sqrt{g}$, worin W eine Invariante ist. Dann bedeutet:

$$\delta \int_{\bar{X}} \mathfrak{W}\, d\omega : \int_{\bar{X}} \overline{\mathfrak{W}}(\bar{x})\, d\bar{\omega} - \int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(x)\, d\omega,$$

statt des vierfachen ist abkürzend ein einfaches Integral geschrieben. $\overline{\mathfrak{W}}(\bar{x})$ bedeutet $\mathfrak{W}(\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}), \ldots)$ und entsprechend $\overline{\mathfrak{W}}(x)$: $\mathfrak{W}(\bar{g}_{\mu\nu}(x), \ldots)$ und $\mathfrak{W}(\bar{x}) = \mathfrak{W}(g_{\mu\nu}(\bar{x}), \ldots)$. Die transformierten $\bar{x}_\mu$ sind dabei als nur infinitesimal verschieden von den x_μ anzusehen, also $x_\mu = x_\mu + \varepsilon\, \xi^\mu$. Die Variation möge in zwei Teile gespalten werden.

$$\int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(\bar{x})\, d\bar{\omega} - \int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(x)\, d\omega = \int_{\bar{X}} \big(\mathfrak{W}(\bar{x}) - \mathfrak{W}(\bar{x})\big)\, d\bar{\omega} + \int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(\bar{x})\, d\bar{\omega} - \int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(x)\, d\omega.$$

Es soll das erste Integral berechnet werden. Es ist

$$\overline{\mathfrak{W}}(\bar{x}) = \mathfrak{W}(\bar{x}) + \frac{\partial \mathfrak{W}(\bar{x})}{\partial g_{\mu\nu}} (\bar{g}_{\mu\nu} - g_{\mu\nu}) + \frac{\partial \mathfrak{W}(\bar{x})}{\partial g_{\mu\nu;\varrho}} (\bar{g}_{\mu\nu;\varrho} - g_{\mu\nu;\varrho}) + \cdots$$
$$+ \frac{\partial \mathfrak{W}(\bar{x})}{\partial \varphi_\mu} (\bar{\varphi}_\mu - \varphi_\mu) + \cdots$$

Es sind nun die Größen

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - g_{\mu\nu}(\bar{x}) \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_\mu(\bar{x}) - \varphi_\mu(\bar{x})$$

zu bestimmen.

---

* l. c. S. 9. Vgl. auch H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., 1920, S. 263 ff.

Da auch die $\bar{g}_{\mu\nu}$ von den $g_{\mu\nu}$ nur infinitesimal verschieden sind, kann man bei Unterdrückung aller außer der ersten Potenz von ε für diese Größen auch schreiben:

$$\bar{g}_{\mu\nu}(x) - g_{\mu\nu}(x) \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_\mu(x) - \varphi_\mu(x)$$

und dafür

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - g_{\mu\nu}(x) = \bar{g}_{\mu\nu}(x) - g_{\mu\nu}(x) - \left(\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - \bar{g}_{\mu\nu}(x)\right).$$

In diesem Ausdruck ergibt sich

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - g_{\mu\nu}(x)$$

aus der Beziehung

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x})\, d\bar{x}_\mu\, d\bar{x}_\nu = g_{\mu\nu}\, dx_\mu\, dx_\nu$$

oder

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x})\, dx_\mu\, dx_\nu + \varepsilon\, \bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x})\, d\xi^\mu\, dx_\nu + \varepsilon\, \bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x})\, d\xi^\nu\, dx_\mu = g_{\mu\nu}\, dx_\mu\, dx_\nu$$

zu

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - g_{\mu\nu}(x) = -\varepsilon\, g_{\mu\varrho}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\nu} - \varepsilon\, g_{\nu\varrho}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu}.$$

Aus

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) = \bar{g}_{\mu\nu}(x) + \varepsilon\frac{\partial \bar{g}_{\mu\nu}(x)}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho + \cdots$$

erhält man

$$\bar{g}_{\mu\nu}(\bar{x}) - \bar{g}_{\mu\nu}(x) = \varepsilon\frac{\partial \bar{g}_{\mu\nu}(x)}{\partial x_\varrho}\xi_\varrho \text{ oder } \varepsilon\frac{\partial g_{\mu\nu}(x)}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho,$$

da dadurch nur höhere Potenzen von ε vernachlässigt werden.

Also wird schließlich

$$\bar{g}_{\mu\nu}(x) - g_{\mu\nu}(x) = -\varepsilon\left(g_{\mu\varrho}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\nu} + g_{\nu\varrho}\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} + \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho\right).$$

Ebenso erhält man

$$\bar{\varphi}_\mu(x) - \varphi_\mu(x) = -\varepsilon\left(\varphi_\varrho\frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\varrho}\xi^\varrho\right).$$

Damit wird endlich

$$\bar{\mathfrak{W}}(\bar{x}) - \mathfrak{W}(\bar{x}) = \bar{\mathfrak{W}}(x) - \mathfrak{W}(x) = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial g_{\mu\nu}}\delta' g_{\mu\nu} + \cdots + \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \varphi_\mu}\delta'\varphi_\mu,$$

$$\delta' g_{\mu\nu} = \bar{g}_{\mu\nu}(x) - g_{\mu\nu}(x),$$

$$\delta'\varphi_\mu = \bar{\varphi}_\mu(x) - \varphi_\mu(x).$$

Schafft man schließlich durch partielle Integration alle Variationen außer $\delta' g_{\mu\nu}$ und $\delta'\varphi_\mu$ fort, so erhält das erste Interal die Gestalt

$$\int_{\bar{X}}\left(\bar{\mathfrak{W}}(\bar{x}) - \mathfrak{W}(\bar{x})\right) d\bar{\omega} = \int_X \frac{\partial(\delta' \mathfrak{v}^\mu)}{\partial x_\mu}\, d\omega + \int_X \left(\mathfrak{W}^{\mu\nu}\delta' g_{\mu\nu} + \mathfrak{w}^\mu\delta'\varphi_\mu\right) d\omega.$$

Für das zweite Integral kann man schreiben

$$\int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(\bar{x})\, d\omega = \int_{X} \left(\mathfrak{W}(x) + \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x_\mu} \xi^\mu\right)\left(1 + \varepsilon \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x_\mu}\right) d\omega.$$

Dadurch wird der letzte Bestandteil der Variation, wenn wieder alle höheren als die ersten Potenzen von ε vernachlässigt werden:

$$\int_{\bar{X}} \mathfrak{W}(\bar{x})\, d\bar{\omega} - \int_{X} \mathfrak{W}(x)\, d\omega = \varepsilon \int_{X} \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial x_\mu} \xi^\mu + \mathfrak{W} \frac{\partial \xi^\mu}{\partial x_\mu}\Big) d\omega = \varepsilon \int_{X} \frac{\partial (\mathfrak{W} \xi^\mu}{\partial x_\mu}\Big) d\omega.$$

Als Wert der Gesamtvariation ergibt sich also

$$\delta \int \mathfrak{W}\, d\omega = \int \frac{\partial (\varepsilon \mathfrak{W} \xi^\mu + \delta v^\mu)}{\partial x_\mu} d\omega + \int (\mathfrak{W}^{\mu\nu} \delta' g_{\mu\nu} + w^\mu \delta' \varphi_\mu)\, d\omega.$$

Werden nun die Werte von $\delta' g_{\mu\nu}$ und $\delta' \varphi_\mu$ eingesetzt, so wird aus

$$\begin{aligned}\int (\mathfrak{W}^{\mu\nu} \delta' g_{\mu\nu} + w^\mu \delta' \varphi_\mu)\, d\omega &= -\varepsilon \int \Big\{ \mathfrak{W}^{\mu\nu} \Big(g_{\mu\varrho} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\nu} + g_{\nu\varrho} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} \\ &\quad + \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} \xi^\varrho \Big) + w^\mu \Big(\varphi_\varrho \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\varrho} \xi^\varrho \Big) \Big\}\, d\omega \\ = -\varepsilon \int \Big\{ \mathfrak{W}^{\nu}_{\varrho} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\nu} &+ \mathfrak{W}^{\mu}_{\varrho} \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} + \mathfrak{W}^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} \xi^\varrho + w^\mu \Big(\varphi_\varrho \frac{\partial \xi^\varrho}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\varrho} \xi^\varrho \Big) \Big\}\, d\omega.\end{aligned}$$

Entfernt man die ersten Ableitungen von ξ durch partielle Integration und faßt die entstehenden Divergenzen mit den schon vorhandenen zusammen, so wird

$$\begin{aligned}\delta \int \mathfrak{W}\, d\omega = \varepsilon \int \frac{\partial k^\mu}{\partial x_\mu} d\omega + \varepsilon \int \Big\{ 2 \frac{\partial \mathfrak{W}^{\nu}_{\varrho}}{\partial x_\nu} - \mathfrak{W}^{\mu\nu} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} + \varphi_\varrho \frac{\partial w^\mu}{\partial x_\mu} \\ + w^\mu \Big(\frac{\partial \varphi_\varrho}{\partial x_\mu} - \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x_\varrho} \Big) \Big\} \xi^\varrho\, d\omega.\end{aligned}$$

Aus der Forderung, daß diese Variation verschwinden soll, folgt, da das Divergenzintegral durch passende Wahl der Funktionen ξ^ϱ verschwindet, daß das zweite Integral und wegen der Willkürlichkeit der ξ^ϱ auch die Koeffizienten der ξ^ϱ identisch zu Null werden.

Beachtet man noch, daß

$$\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho} = \begin{bmatrix} \nu\, \varrho \\ \mu \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mu\, \varrho \\ \nu \end{bmatrix}$$

und daß $\mathfrak{W}^{\mu\nu}$ symmetrisch in μ und ν ist, so erhält man als die gesuchten Identitäten

$$2 \Big(\frac{\partial \mathfrak{W}^{\nu}_{\varrho}}{\partial x_\nu} - \begin{Bmatrix} \varrho\, \mu \\ \nu \end{Bmatrix} \mathfrak{W}^{\mu}_{\nu} \Big) + \varphi_\varrho \frac{\partial w^\mu}{\partial x_\mu} + f_{\varrho\mu} w^\mu = 0.$$

§ 10. **Konstruktion einer Invariante, deren Variationsableitungen das gegebene Differentialgleichungssystem ergeben.** Es soll also jetzt der Satz: Bestehen zwischen einem Differentialgleichungssystem, das gegenüber einer unendlichen Gruppe mit vier Parametern invariant ist, vier identische Relationen, so läßt sich das Gleichungssystem aus einem Variationsprinzip ableiten, in der Weise bewiesen werden, daß eine Invariante konstruiert wird, deren Variationsableitungen die gegebenen Gleichungen sind.

Es mögen $H^{\mu\nu} = 0$ diejenigen Gleichungen sein, die zur Bestimmung der $g_{\mu\nu}$ dienen. Von ihnen sei vorausgesetzt, daß sie die Eigenschaft der Invarianz gegenüber Koordinatentransformationen besitzen.

Dann suche man zunächst eine Funktion, derart, daß

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, H^{\mu\nu}.$$

Diese Gleichungen haben sicher eine Lösung, derart, daß eine von ihnen, etwa

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{44}} = \sqrt{g}\, H^{44},$$

identisch in allen $g_{\mu\nu}$ bei beliebig vorgegebenem Anfangszustand erfüllt ist. Übt man dann eine Koordinatentransformation aus, durch die

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{44}} = \sqrt{g}\, H^{44}$$

übergehen möge in

$$\frac{\partial \sqrt{\bar{g}}\, \bar{R}}{\partial \bar{g}_{44}} = \overline{H^{44}} \sqrt{g},$$

so erkennt man, da diese Gleichung auch

$$\frac{\partial \sqrt{\bar{g}}\, \bar{R}}{\partial g_{\mu\nu}} \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial \bar{g}_{44}} = \sqrt{\bar{g}}\, \overline{H}^{\mu\nu} \frac{\partial \bar{x}_4}{\partial x_\mu} \frac{\partial \bar{x}_4}{\partial x_\nu}$$

geschrieben werden kann, und

$$\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial \bar{g}_{44}} = \frac{\partial \bar{x}_4}{\partial x_\mu} \frac{\partial \bar{x}_4}{\partial x_\nu}$$

ist, durch Ordnen dieser identischen Gleichung nach den Ableitungen der Transformationsfunktionen, daß $\bar{R} = R$ ist und daß auch alle Gleichungen

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, H^{\mu\nu}$$

durch die so konstruierte Funktion R erfüllt werden*.

* Vgl. H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems 1923, S. 66 ff.

Es gibt also zu jedem Tensor eine Invariante, so daß

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, H^{\mu\nu}$$

ist. Sucht man also zu den Gleichungen $H^{\mu\nu} = 0$ diese Invariante auf und bildet dann die Variationsableitungen nach den $g_{\mu\nu}$, so erhält man einen neuen Tensor. Ist dieser Tensor bereits ein Multiplum des gegebenen, so ist man am Ziel. Anderenfalls kann man das Verfahren fortsetzen.

Man subtrahiere von dem neuen Tensor den gegebenen Tensor $H^{\mu\nu}$ und bilde für diesen so erhaltenen Tensor $P^{\mu\nu}$ wieder eine Invariante, die den Gleichungen

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, P}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, P^{\mu\nu}$$

genügt. Von dieser Invariante bilde man wieder die Variationsableitungen, wobei Glieder, die sich als elementare Divergenzen schreiben lassen, weggelassen werden sollen.

Nach endlich vielen Schritten kommt man auf diese Weise zu einem Tensor, der sich als lineare Kombination der vorhergehenden darstellt, wenn noch nachgewiesen ist, daß man durch dieses Verfahren nicht stets höhere Ableitung in den Invarianten bekommt. Denn es gibt ja nur endlich viele Invarianten, die sich aus den $g_{\mu\nu}$ und φ_μ sowie deren Ableitung so zusammensetzen lassen, daß sowohl die Ordnung dieser Ableitungen als auch die Potenzen aller vorkommenden Funktionen unterhalb einer bestimmten Grenze bleiben.

Es seien also etwa

$$\sqrt{g}\, Q^{\mu\nu} = \sqrt{g}\,(\alpha H^{\mu\nu} + \beta P^{\mu\nu} + \cdots + \gamma S^{\mu\nu})$$

und

$$\sqrt{g}\,(Q^{\mu\nu} + S^{\mu\nu})$$

die Variationsableitungen einer Invariante S nach den $g_{\mu\nu}$.

Dann ist, da die vorhergebenden Ableitungen von

$$\sqrt{g}\, R : \sqrt{g}\,(H^{\mu\nu} + P^{\mu\nu}),$$
$$\sqrt{g}\, P : \sqrt{g}\,(P^{\mu\nu} + \cdots)$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

ergaben, die Lagrangesche Ableitung von

$$\sqrt{g}\Big(H - \Big(\frac{\beta}{-(\beta+1) + - \cdots \pm \gamma} + 1\Big) P + - \cdots$$
$$\pm \Big(\frac{\beta - + \cdots}{-(\beta+1) + - \cdots \pm \gamma} + 1\Big) S$$

ein Multiplum von $\sqrt{g}\, H^{\mu\nu}$.

Es bleibt also nur zu zeigen, daß die Ableitungen, die in den sukzessiven Invarianten auftreten, sich nicht über eine bestimmte Grenze erheben können.

In den Gleichungen $H^{\mu\nu} = 0$ mögen die höchsten vorkommenden Ableitungen die n-ten sein. Dann können durch die Variationsableitungen der durch

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, R}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, H^{\mu\nu}$$

definierten Invariante in dem neuen Tensor höchstens Ableitungen bis zur $2n$-ten Ordnung auftreten. Dabei sind alle Ableitungen der $n+1$-ten bis zur $2n$-ten Ordnung linear.

Geht man dann von dem neuen Tensor $P^{\mu\nu}$ durch

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, P}{\partial g_{\mu\nu}} = \sqrt{g}\, P^{\mu\nu}$$

zu der Invariante P über, so treten also auch in P die Ableitungen der $n+1$-ten bis zur $2n$-ten Ordnung nur linear auf und können also durch partielle Integration in Divergenzen verwandelt werden, so daß also auch in dem durch Variationsableitung von $\sqrt{g}\, P$ gebildeten Tensor nur Ableitungen bis höchstens zur $2n$-ten Ordnung vorkommen.

In allen neugebildeten Invarianten treten daher die Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ höchstens bis zur $2n$-ten Ordnung auf.

Daß aber auch die Ableitungen der φ_μ nicht beständig wachsen können, erkennt man daraus, daß für die höchsten Ableitungen der φ_μ die Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ maßgebend sind, die als Koeffizienten auftreten.

Da nun durch die Variationsableitungen die Potenzen dieser Ableitungen jedesmal verringert werden, so kommt man nach endlich vielen Schritten zu einem Ausdruck, in dem die höchsten Ableitungen als Koeffizienten außer den φ_μ und ihren Ableitungen die $g_{\mu\nu}$ allein haben.

Damit ist die Ableitung der Gleichungen $H^{\mu\nu} = 0$ aus einem Variationsprinzip gesichert.

Daß nun die Lagrangesche Ableitung dieser selben Invariante die noch fehlenden vier Gleichungen liefert, ergibt sich aus dem Bestehen der vier Identitäten.

Denn wären etwa die Abweichungen nach den $\varphi_\mu = \sqrt{g}\, u^\mu$, so bestehen ja zwischen ihnen und dem Tensor $H^{\mu\nu}$ die Relationen

$$\frac{\partial \sqrt{g}\, H^{\mu\nu}}{\partial x_\mu} - \left\{ \begin{matrix} \nu\varrho \\ \mu \end{matrix} \right\} \sqrt{g}\, H^\varrho_\mu + \frac{1}{2}\left(f_{\nu\mu} \sqrt{g}\, u^\mu + \varphi_\nu \frac{\partial \sqrt{g}\, u^\mu}{\partial x_\mu} \right) = 0.$$

Die gleichen Beziehungen bestehen aber auch zwischen den Gleichungen $H^{\mu\nu} = 0$ und den gegebenen $w^\mu = 0$.

Man erhält daher durch Subtraktion

$$f_{\mu\nu}\sqrt{g}\,w^\nu + \varphi_\mu \frac{\partial \sqrt{g}\,w^\nu}{\partial x_\nu} - \left(f_{\mu\nu}\sqrt{g}\,u^\nu + \varphi_\mu \frac{\partial \sqrt{g}\,u^\nu}{\partial x_\nu}\right) = 0.$$

Diese Gleichungen sind nur dann identisch in $f_{\mu\nu}$ und φ_μ erfüllt, wenn $u^\mu = w^\mu$ ist, wenn also die Variationsableitungen die gegebenen Gleichungen ergeben.

§ 11. Über die überall regulären Lösungen der Gleichungen $R_{\mu\nu} = 0$. Verlangt man, daß die raum-zeitliche Materieverteilung die Gravitationswirkungen an jeder Stelle zu jeder Zeit eindeutig bestimmen soll, und steht man ferner mit Hilbert* auf dem Standpunkt, daß nur reguläre Lösungen der Feldgesetze die Wirklichkeit exakt wiedergeben, so wird man erwarten dürfen, daß die regulären Lösungen der Gleichungen

$$R_{\mu\nu} - \tfrac{1}{2} g_{\mu\nu} R = 0$$

oder

$$R_{\mu\nu} = 0$$

eine gravitationslose Welt liefern müssen.

Im folgenden soll in der Tat bewiesen werden: Die überall regulären Lösungen der Gleichungen $R_{\mu\nu} = 0$ sind auch Lösungen der Gleichungen $R_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$.

Zuerst soll nur bewiesen werden: Hängen in einem Koordinatensystem die Funktionen $g_{\mu\nu}$ nur von einer Veränderlichen ab, so folgt aus dem Verschwinden von $R_{\mu\nu}$ das Verschwinden von $R_{\mu\nu\varrho\sigma}$, sofern die $g_{\mu\nu}$ überall regulär sind.

Es mögen also in einem Koordinatensystem die $g_{\mu\nu}$ nur von x_4 abhängen. Dann sind auf jeder Fläche $x_4 = \text{const}$ sämtliche Kombinationen der $g_{\mu\nu}$ und ihrer Ableitungen Konstante.

Durch eine Koordinatentransformation läßt sich erreichen, daß in einem neuen Koordinatensystem in einem beliebigen fest gewählten Punkte sämtliche ersten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$** verschwinden.

---

* D. Hilbert, Die Grundlagen der Physik. Math. Ann. **92**, 20, 1924; vgl. auch S. 21—26 den Beweis bei unendlich kleinen Abweichungen der Gravitationspotentiale von Konstanten und im statisch-kugelsymmetrischen Falle.

** H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., 1920, S. 102.

Auf den Flächen, die im neuen Koordinatensystem den $x_4 = \text{const}$ entsprechen, sind dann alle Kombinationen der $g_{\mu\nu}$ rationale Funktionen (vermöge der Transformation

$$x_\mu - x_\mu^0 = \bar{x}_\mu - \frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}\varrho\,\sigma\\ \mu\end{matrix}\right\}\bar{x}_\varrho\bar{x}_\sigma).$$

Daran ändert auch die Einführung eines Gaußschen Koordinatensystems nichts*.

Jetzt ist es möglich, die Gleichungen $R_{\mu\nu} = 0$, von denen sechs unabhängig voneinander sind, nach den sechs Kombinationen

$$\begin{bmatrix}\mu\,\nu\\ 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varrho\,\sigma\\ 4\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\mu\,\varrho\\ 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\nu\,\sigma\\ 4\end{bmatrix} \qquad \mu, \nu, \varrho, \sigma = 1, 2, 3$$

aufzulösen.

Das gleiche gilt offenbar auch für die entsprechenden Kombinationen, bei denen an Stelle der 4 eine der Zahlen 1, 2, 3 auftritt und die griechischen Buchstaben die drei übrigen Ziffern durchlaufen.

Löst man die Gleichungen

$$\begin{bmatrix}\mu\,\nu\\ 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varrho\,\sigma\\ 4\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\mu\,\varrho\\ 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\nu\,\sigma\\ 4\end{bmatrix} = f_{\mu\nu\varrho\sigma}\left(g_{\mu\nu}, \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho}, \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho \partial x_\sigma}\right),$$

die sich aus $R_{\mu\nu} = 0$ ergeben, nach den einzelnen Christoffelsymbolen auf, so ergibt sich für jedes $\begin{bmatrix}\mu\,\nu\\ 4\end{bmatrix}$ eine Gleichung sechsten Grades, deren Koeffizienten sich allein aus den $g_{\mu\nu}$ sowie ihren ersten und zweiten Ableitungen zusammensetzen, also auf den betrachteten Flächen rationale Funktionen der Koordinaten sind.

Es ergibt sich daher für jedes $\begin{bmatrix}\mu\,\nu\\ 4\end{bmatrix}$ eine algebraische Funktion sechsten Grades.

Andererseits müssen aber diese Funktionen rational sein.

Der Widerspruch löst sich nur so, daß alle Koeffizienten der Gleichung bis herab zum ersten verschwinden müssen.

Das ergibt 20 Gleichungen, in denen die zweiten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ nur in den Kombinationen

$$\frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x_\varrho \partial x_\sigma} + \frac{\partial^2 g_{\varrho\sigma}}{\partial x_\mu \partial x_\nu} - \frac{\partial g_{\mu\varrho}}{\partial x_\mu \partial x_\sigma} - \frac{\partial g_{\nu\sigma}}{\partial x_\mu \partial x_\varrho}$$

vorkommen können, da sie ja in den Gleichungen $R_{\mu\nu} = 0$ nur so auftreten.

* H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl., 1920, S. 250.

Daher ist es möglich, die 20 Komponenten des Krümmungstensors $R_{\mu\nu\varrho\sigma}$ durch diese Koeffizienten auszudrücken. Das kann nämlich sicher dann geschehen, wenn die ersten Ableitungen der $g_{\mu\nu}$ verschwinden, und deshalb auch im allgemeinen Falle, da es sich jetzt wieder um invariante Gleichungen handelt. Daher ergibt sich auch $R_{\mu\nu\varrho\sigma} = 0$.

Da diese Gleichungen auf jeder der ursprünglich durch $x_4 = \text{const}$ definierten Flächen gelten, so gelten sie auch für die ganze Mannigfaltigkeit.

Der allgemeine Fall läßt sich auf diesen Spezialfall leicht zurückführen.

In den Gleichungen $R_{\mu\nu} = 0$ faßt man die im Falle der Abhängigkeit von nur einer Variabeln verschwindenden Glieder als bekannte Funktionen auf und betrachtet die so entstehenden Gleichungen nur in ihrer Abhängigkeit von einer Variabeln.

Da die so sich ergebenden Lösungen in der ganzen Mannigfaltigkeit mit den ursprünglichen auf der durch diese Variable bestimmten Linie übereinstimmen, sind sie sicher überall regulär.

Man kann dann genau wie vorher schließen und erhält das Verschwinden des Krümmungstensors in einem Punkte. Da dieser Punkt aber beliebig gewählt werden kann, folgt das Verschwinden überall.

§ 12. Faßt man die Ergebnisse zusammen, so kann man sagen, daß die Differentialgleichungen der Relativitätstheorie, die Nahewirkungsgesetze liefern sollen, von der Art sein müssen, daß 1. die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen gleich der Anzahl der gesuchten Funktionen ist, und daß 2. zwischen diesen Gleichungen vier nichtlineare Relationen bestehen. — Haben diese vier Relationen außerdem die den Erhaltungssätzen entsprechende Form, so lassen sich 3. die Feldgleichungen aus einem Variationsprinzip ableiten.

Beiträge zur Thermodynamik der Gemische.

Von **V. Fischer** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Einführung von Temperatur und Rauminhalt als unabhängige Veränderliche in die Gleichungen für Gemische. Einführung der freien Energie, der inneren Energie und des Wärmeinhaltes in die Gleichgewichtsbedingungen für ein Gemisch aus zwei Bestandteilen. Druck und Rauminhalt als unabhängige Veränderliche.

I. Rauminhalt und Temperatur als unabhängige Veränderliche.

1. In den vorhergehenden Entwicklungen wurden Druck und Temperatur neben der Konzentration als unabhängige Veränderliche gewählt*. Dies ergab die einfachste und für Anwendungen geeignetste Darstellung.

Wir wählen nun den Rauminhalt V_f eines Gemisches im Zustand f und die Temperatur T als unabhängige Veränderliche, dann gilt für eine Zustandsgröße Z_f, die sich auf ein Gemisch aus zwei Bestandteilen 1 und 2 mit den Massen m_{f_1} und m_{f_2} bezieht,

$$Z_f = f(T, V_f, m_{f_1}, m_{f_2}) \tag{1}$$

und

$$d Z_f = \left(\frac{\partial Z_f}{\partial T}\right)_{V_f, m_{f_1}, m_{f_2}} d T + \left(\frac{\partial Z_f}{\partial V_f}\right)_{T, m_{f_1}, m_{f_2}} d V_f + \left(\frac{\partial Z_f}{\partial m_{f_1}}\right)_{T, V_f, m_{f_2}} d m_{f_1} + \left(\frac{\partial Z_f}{d m_{f_2}}\right)_{T, V_f, m_{f_1}} d m_{f_2}. \tag{2}$$

Wir schreiben

$$\left(\frac{\partial Z_f}{\partial m_{f_1}}\right)_{T, V_f, m_{f_2}} = \mathfrak{z}_{f_1}, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial Z_f}{\partial m_{f_2}}\right)_{T, V_f, m_{f_1}} = \mathfrak{z}_{f_2} \tag{4}$$

und setzen voraus, daß in dem ganzen von dem Gemisch erfüllten Raum Temperatur und Zusammensetzung die gleichen sind. Integrieren wir über diesen Raum, so folgt aus (2) unter Berücksichtigung von (3) und (4)

$$Z_f = \left(\frac{\partial Z_f}{\partial V_f}\right)_{T, m_{f_1}, m_{f^2}} V_f + \mathfrak{z}_{f_1} m_{f_1} + \mathfrak{z}_{f_2} m_{f_2}. \tag{5}$$

Aus (5) erhalten wir unter Anwendung der früheren Bezeichnungen

$$\frac{Z_f}{m_{f_1} + m_{f_2}} = \mathfrak{z}_f = \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T, x_{f_1}} \mathfrak{v}_f + x_{f_1} \mathfrak{z}_{f_1} + x_{f_2} \mathfrak{z}_{f_2}. \tag{6}$$

---

* V. Fischer, ZS. f. Phys. **46**, 427, 1928 und **48**, 706, 1928.

Andererseits ist

$$\mathfrak{z}_f = x_{f_1}\mathfrak{z}_{f_1} + x_{f_2}\mathfrak{z}_{f_2} \tag{7}$$

und

$$\mathfrak{v}_f = x_{f_1}\mathfrak{v}_{f_1} + x_{f_2}\mathfrak{v}_{f_2}. \tag{8}$$

Aus (6), (7) und (8) ergibt sich

$$\mathfrak{z}_{f_1} = \mathfrak{z}_{t f_1} + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,\mathfrak{v}_f}\right)_{T,\,x_{f_1}} \mathfrak{v}_{f_1}, \tag{9}$$

$$\mathfrak{z}_{f_2} = \mathfrak{z}_{t f_2} + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,\mathfrak{v}_f}\right)_{T,\,x_{f_1}} \mathfrak{v}_{f_2}. \tag{10}$$

Ferner folgt aus (2), (3) und (4)

$$d\,\mathfrak{z}_f = \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_f,\,x_{f_1}} dT + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,\mathfrak{v}_f}\right)_{T,\,x_{f_1}} d\,\mathfrak{v}_f + (\mathfrak{z}_{t f_1} - \mathfrak{z}_{t f_2})\,d\,x_{f_1}, \tag{11}$$

daher ist

$$\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,x_{f_1}}\right)_{T,\,\mathfrak{v}_f} = \mathfrak{z}_{t f_1} - \mathfrak{z}_{t f_2}. \tag{12}$$

Nun wird nach (7)

$$d\,\mathfrak{z}_f = x_{f_1}\,d\,\mathfrak{z}_{f_1} + x_{f_2}\,d\,\mathfrak{z}_{f_2} + \mathfrak{z}_{f_1}\,d\,x_{f_1} + \mathfrak{z}_{f_2}\,d\,x_{f_2} \tag{13}$$

und es ist

$$d\,\mathfrak{z}_{f_1} = \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_1},\,x_{f_1}} dT + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,\mathfrak{v}_{f_1}}\right)_{T,\,x_{f_1}} d\,\mathfrak{v}_{f_1} + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,x_{f_1}}\right)_{T,\,\mathfrak{v}_{f_1}} d\,x_{f_1}, \tag{14}$$

$$d\,\mathfrak{z}_{f_2} = \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_2},\,x_{f_2}} dT + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,\mathfrak{v}_{f_2}}\right)_{T,\,x_{f_2}} d\,\mathfrak{v}_{f_2} + \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,x_{f_2}}\right)_{T,\,\mathfrak{v}_{f_2}} d\,x_{f_2}. \tag{15}$$

Führen wir (14) und (15) in (13) ein, so ergibt der Vergleich mit (11) unter Beachtung von (9) und (10) die folgenden Beziehungen:

$$x_{f_1}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_1},\,x_{f_1}} + x_{f_2}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_2},\,x_{f_1}} = \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{v}_f,\,x_{f_1}}, \tag{16}$$

$$\left[\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,\mathfrak{v}_f}\right)_{T,\,x_{f_1}} - \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,\mathfrak{v}_{f_1}}\right)_{T,\,x_{f_1}}\right] x_{f_1}\,d\,\mathfrak{v}_{f_1} + \left[\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_f}{\partial\,\mathfrak{v}_f}\right)_{T,\,x_{f_1}} - \left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,\mathfrak{v}_{f_2}}\right)_{T,\,x_{f_1}}\right] x_{f_2}\,d\,\mathfrak{v}_{f_2} = 0, \tag{17}$$

$$x_{f_1}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_1}}{\partial\,x_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_{f_1},\,T} + x_{f_2}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{z}_{f_2}}{\partial\,x_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_{f_2},\,T} = 0. \tag{18}$$

Führen wir statt der Gewichtskonzentrationen x_f die Volumkonzentrationen z_f ein, so erhalten wir in gleicher Weise unter Benutzung der früheren Bezeichnungen

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{d}}_f}{\partial T}\right)_{\mathfrak{v}_f, z_{f_1}} = m_1 z_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_1}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_1}, z_{f_1}} + m_2 z_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_2}}{\partial T}\right)_{\mathfrak{v}_{f_2}, z_{f_1}}, \tag{19}$$

$$\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T, z_{f_1}} - \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_1}}{\partial \mathfrak{v}_{f_1}}\right)_{T, z_{f_1}}\right] m_1 z_{f_1} d\mathfrak{v}_{f_1} + \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T, z_{f_1}} - \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_2}}{\partial \mathfrak{v}_{f_2}}\right)_{T, z_{f_1}}\right] m_2 z_{f_2} d\mathfrak{v}_{f_2} = 0, \tag{20}$$

$$m_1 z_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_1}}{\partial z_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_{f_1}, T} + m_2 z_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_{f_2}}{\partial z_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_{f_2}, T} = 0. \tag{21}$$

II. Gleichgewichtsbedingungen.

2. Um nun die Bedingungen für das Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen f und g eines Gemisches aufzustellen, müssen wir statt des thermodynamischen Potentials ξ die freie Energie $\mathfrak{f}$ in Abhängigkeit von Temperatur T und Rauminhalt $\mathfrak{v}$ einführen. Für das Differential der freien Energie gilt:

$$d\mathfrak{f}_f = -A p_f d\mathfrak{v}_f - \mathfrak{s}_f dT + (\mathfrak{f}_{tf_1} - \mathfrak{f}_{tf_2}) dx_{f_1}. \tag{22}$$

Mithin ist

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T, x_{f_1}} = -A p_f, \tag{23}$$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial T}\right)_{\mathfrak{v}_f, z_{f_1}} = -\mathfrak{s}_f. \tag{24}$$

Nach (14) und (15) wird auch

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{f_1}}{\partial \mathfrak{v}_{f_1}}\right)_{T, x_{f_1}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}_{f_2}}{\partial \mathfrak{v}_{f_2}}\right)_{T, z_{f_1}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T, x_{f_1}} = -A p_f, \tag{25}$$

damit ist die allgemeine Beziehung (17) erfüllt.

Zeichnen wir uns in einem Diagramm mit den Rauminhalten als Abszissen und den freien Energien als Ordinaten Kurven gleicher Temperatur und gleicher Konzentration für $\mathfrak{f}_f$, $\mathfrak{f}_{f_1}$ und $\mathfrak{f}_{f_2}$, so sind die Tangenten in den Punkten zusammengehöriger Werte von $\mathfrak{v}_f\,\mathfrak{f}_f$, $\mathfrak{v}_{f_1}\,\mathfrak{f}_{f_1}$ und $\mathfrak{v}_{f_2}\,\mathfrak{f}_{f_2}$ einander parallel.

Die Beziehung (16) ist erfüllt durch

$$x_{f_1}\mathfrak{s}_{f_1} + x_{f_2}\mathfrak{s}_{f_2} = \mathfrak{s}_f. \tag{26}$$

Unter Beachtung von (23) folgt aus (6)

$$\mathfrak{f}_f = -A p_f \mathfrak{v}_f + x_{f_1}\mathfrak{f}_{tf_1} + x_{f_2}\mathfrak{f}_{tf_2}. \tag{27}$$

Andererseits ist

$$\mathfrak{f}_f + A p_f \mathfrak{v}_f = \xi_f = x_{f_1}\mu_{f_1} + x_{f_2}\mu_{f_2}. \tag{28}$$

Der Vergleich von (27) und (28) ergibt in Übereinstimmung mit (9) und (10)

$$\mathfrak{f}_{t f_1} = \mu_{f_1}, \tag{29}$$

$$\mathfrak{f}_{t f_2} = \mu_{f_2}, \tag{30}$$

bzw. nach (3) und (4)

$$\left(\frac{\partial F_f}{\partial m_{f_1}}\right)_{T,\, v_f,\, m_{f_2}} = \left(\frac{\partial \Phi_f}{\partial m_{f_1}}\right)_{T,\, p,\, m_{f_2}}, \tag{31}$$

$$\left(\frac{\partial F_f}{\partial m_{f_2}}\right)_{T,\, v_f,\, m_{f_1}} = \left(\frac{\partial \Phi_f}{\partial m_{f_2}}\right)_{T,\, p,\, m_{f_1}}. \tag{32}$$

Die Beziehungen (31) und (32) wurden auf anderem Wege bereits von Gibbs abgeleitet*.

Es folgt nun unter Berücksichtigung von (29) und (30) aus (12)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_f,\, T} = \left(\frac{\partial \xi_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p,\, T}, \tag{33}$$

daher gilt für das Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen f und g eines Gemisches

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{\mathfrak{v}_f,\, T} = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{\mathfrak{v}_g,\, T}. \tag{34}$$

Ferner muß in beiden Zuständen des Gemisches derselbe Druck herrschen. Es gilt somit

$$p_f = p_g \tag{35}$$

und nach (23)

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{T,\, x_{f_1}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}_g}{\partial \mathfrak{v}_g}\right)_{T,\, x_{g_1}}. \tag{36}$$

Nach (25) gilt die gleiche Beziehung für die freien Energien der Bestandteile.

3. Auch bei Benutzung der inneren Energien $\mathfrak{u}$ lassen sich Gleichgewichtsbedingungen aufstellen. Es gilt für das Differential von $\mathfrak{u}_f$

$$d\mathfrak{u}_f = T_f d\mathfrak{s}_f - A p_f d\mathfrak{v}_f + \left(\frac{\partial \mathfrak{u}_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{\mathfrak{s}_f,\, \mathfrak{v}_f} d x_{f_1}, \tag{37}$$

daher ist

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{u}_f}{\partial \mathfrak{s}_f}\right)_{\mathfrak{v}_f,\, x_{f_1}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{u}_g}{\partial \mathfrak{s}_g}\right)_{\mathfrak{v}_g,\, x_{g_1}} \tag{38}$$

und

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{u}_f}{\partial \mathfrak{v}_f}\right)_{\mathfrak{s}_f,\, x_{f_1}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{u}_g}{\partial \mathfrak{v}_g}\right)_{\mathfrak{s}_g,\, x_{g_1}}. \tag{39}$$

---

* J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, S. 106.

Das gleiche gilt wieder für die inneren Energien der Bestandteile. In derselben Weise wie vorher läßt sich ferner beweisen, daß

$$\left(\frac{\partial u_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{s_f, v_f} = \mu_{f_1} - \mu_{f_2} \tag{40}$$

wird. Mithin gilt für das Gleichgewicht

$$\left(\frac{\partial u_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{s_f, v_f} = \left(\frac{\partial u_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{s_g, v_g}. \tag{41}$$

4. Für die Wärmeinhalte i ergeben sich die Gleichgewichtsbedingungen

$$\left(\frac{\partial i_f}{\partial s_f}\right)_{p, x_{f_1}} = \left(\frac{\partial i_g}{\partial s_g}\right)_{p, x_{g_1}}, \tag{42}$$

$$\left(\frac{\partial i_f}{\partial x_{f_1}}\right)_{p, s_f} = \left(\frac{\partial i_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p, s_g}. \tag{43}$$

5. Die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta \xi_{fg} = \xi_f - \xi_g - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial \xi_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{p, T} = 0 \tag{44}$$

geht mit (23), (28), (33) und (35) über in

$$\Delta \xi_{fg} = f_f - f_g - (v_f - v_g) \left(\frac{\partial f_g}{\partial v_g}\right)_{T, x_{g_1}} - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial f_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{v_g, T} \tag{45}$$

und es wird für das Gleichgewicht

$$\frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial T} = -(s_f - s_g) + (v_f - v_g) \left(\frac{\partial s_g}{\partial v_g}\right)_{T, x_{g_1}} + (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial s_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{v_g, T}, \tag{46}$$

$$\frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial v_g} = (v_f - v_g) A \left(\frac{\partial p_g}{\partial v_g}\right)_{T, x_{g_1}} + (x_{f_1} - x_{g_1}) A \left(\frac{\partial p_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{v_g, T}, \tag{47}$$

$$\frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial v_f} = 0. \tag{48}$$

$$\frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial x_{g_1}} = (v_f - v_g) A \left(\frac{\partial p_g}{\partial x_{g_1}}\right)_{v_g, T} - (x_{f_1} - x_{g_1}) \left(\frac{\partial^2 f_g}{\partial x_{g_1}^2}\right)_{v_g, T}, \tag{49}$$

$$\frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial x_{f_1}} = 0. \tag{50}$$

Daher wird

$$d \Delta \xi_{fg} = \frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial v_g} dv_g + \frac{\partial \Delta \xi_{fg}}{\partial x_{g_1}} d x_{g_1} = 0. \tag{51}$$

Ferner ist

$$\Delta \mathfrak{f}_{fg} = (\mathfrak{f}_{f_1} - \mathfrak{f}_{g_1}) x_{f_1} + (\mathfrak{f}_{f_2} - \mathfrak{f}_{g_2}) x_{f_2}. \tag{52}$$

Aus (52) folgt unter Beachtung von (9), (10), (29), (30), (35) und (36)

$$\Delta \mathfrak{f}_{fg} = \Delta \xi_{fg} - A p_g \Delta v_{fg}. \tag{53}$$

Dies können wir auch schreiben:

$$\Delta \mathfrak{f}_{fg} = \Delta \mathfrak{f}_{tfg} + \left(\frac{\partial \mathfrak{f}_g}{\partial v_g}\right)_{T, x_{g_1}} \Delta v_{fg}. \tag{54}$$

Ist das Gemisch in den Zuständen f und g im Gleichgewicht, geht Gleichung (53) nach (44) über in

$$\Delta \mathfrak{f}_{fg} = -A p_g \Delta v_{fg}. \tag{55}$$

Entsprechende Gleichungen gelten für $\Delta \xi_{gf}$ und $\Delta \mathfrak{f}_{gf}$, sowie bei Einführung der Volumkonzentration z_{f_1} als unabhängige Veränderliche.

III. Rauminhalt und Druck als unabhängige Veränderliche.

6. In diesem Falle haben wir in (1) bis (21) bloß die Temperatur T durch den Druck p zu ersetzen, und erhalten daher die allgemeinen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial p}\right)_{v_f, x_{f_1}} = x_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial p}\right)_{v_f, x_{f_1}} + x_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial p}\right)_{v_{f_2}, x_{f_1}}, \tag{56}$$

$$\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial v_f}\right)_{p, x_{f_1}} - \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial v_{f_1}}\right)_{p, x_{f_1}}\right] x_{f_1} d v_{f_1} + \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_f}{\partial v_f}\right)_{p, x_{f_1}} - \left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial v_{f_2}}\right)_{p, x_{f_1}}\right] x_{f_2} d v_{f_2} = 0, \tag{57}$$

$$x_{f_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_1}}{\partial x_{f_1}}\right)_{v_{f_1}, p} + x_{f_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{z}_{f_2}}{\partial x_{f_1}}\right)_{v_{f_2}, p} = 0. \tag{58}$$

Die fünfdimensionale Relativitätstheorie und das komplexe Linienelement.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

In der fünfdimensionalen Relativitätstheorie spielen die sogenannten Zylinderbedingungen eine gewisse Rolle, weil durch ihre Annahme die Feldgleichungen besonders einfach werden. Es wird nun gezeigt, wie man von dem komplexen Linienelement ausgehend durch eine einfache Annahme von einem vierdimensionalen Kontinuum zu einer fünffach ausgedehnten Mannigfaltigkeit gelangen kann, in der die Zylinderbedingungen gelten. Dabei gehen die vierdimensionalen Bahnen der mit Masse und Ladung behafteten Teilchen in geodätische Nullinien der fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit über.

Einleitung. In einigen meiner letzten Arbeiten* hatte ich vorgeschlagen, die elektromagnetischen Erscheinungen, die sich bei Annahme der Riemannschen Metrik

$$ds = \sqrt{g_{kl}\,dx^k\,dx^l}\text{**} \tag{1}$$

nicht erklären lassen, in die vierdimensionale Raumzeitwelt durch ein von mir sogenanntes komplexes Linienelement

$$ds = \varepsilon\varphi_i dx^i + \sqrt{g_{kl}\,dx^k\,dx^l}, \quad \varepsilon = \frac{e}{m}, \tag{2}$$

das an Stelle von (1) zu treten hat, einzuführen. Ein solches ds, das dem durch den Massenfaktor m geteilten Differential der vereinigten elektromagnetischen und Gravitationswirkung entspricht, ist nun zwar an sich geeignet, eine nicht-Riemannsche Mannigfaltigkeit zu bestimmen und dadurch grundsätzlich den Elektromagnetismus zu ermöglichen, doch haben die von mir versuchten Weiterführungen der Theorie*** nicht zu einfachen Folgerungen geführt. Der Grund dafür lag wohl hauptsächlich darin, daß ich den an sich mir auch jetzt noch vielversprechenden Ansatz 2 wieder durch einen Riemannschen

$$ds = \sqrt{(g_{kl} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_l)\,dx^k\,dx^l} \tag{3}$$

ersetzte, weil sich das Linienelement 2 der mathematischen Behandlung schwer zugänglich erweist.

---

* ZS. f. Phys. **33**, 916, 1925; **38**, 329, 1926; **40**, 255, 1926.

** Lateinische Zeiger sollen stets von 1 bis 4 (n), griechische von 1 bis 5 ($n+1$) gehen.

*** A. a. O. und ZS. f. Phys. **44**, 517, 1927.

I. Die Theorie von Kaluza-Klein und die Zylinderbedingungen. Die verwickelten Gleichungen, zu denen der Ansatz 3 führt, stehen in bemerkenswertem Gegensatz zu den einfachen Folgerungen, die Kaluza und Klein aus einem ganz ähnlichen Ansatz gezogen haben*. Diese ganz wesentliche Vereinfachung gewinnen die beiden Verfasser dadurch, daß sie die Matrix der g_{kl} durch Annahme einer fünften Weltdimension rändern, indem sie γ_{55} konstant und γ_{i5} bis auf einen konstanten Faktor mit den elektromagnetischen Potentialen φ_i identisch annehmen, während γ_{ik} mit meinem Ansatz 3 bis auf die Konstante $-\varepsilon^2$ übereinstimmt, die durch die Einsteinsche Gravitationskonstante $\varkappa$ ersetzt ist.

Die Theorie von Kaluza-Klein führt nun bei Annahme der einfachsten denkbaren Funktion als Wirkungsgröße in dem Integral der Weltfunktion, nämlich der — jetzt natürlich fünfdimensionalen — skalaren Riemannschen Krümmung, zu Feldgleichungen im vierdimensionalen Gebiet, die in ihrem gravitationellen (10 Gleichungen) und elektromagnetischen Teil (4 Gleichungen) sich mit den Einsteinschen und Maxwellschen Gleichungen für einen materie- und ladungsfreien Feldpunkt decken**. (Die 15. Feldgleichung fällt wegen der Konstanz von γ_{55} fort.)

Man*** hat gegen die Kaluza-Kleinsche Theorie den Vorwurf erhoben, daß sie (abgesehen von der Einführung einer nicht beobachtbaren fünften Weltausdehnung) den Fundamentaltensor ihrer fünfdimensionalen Welt in allzu spezieller Weise ansetzen, und die Schöpfer dieser Theorie haben den hierin liegenden Mangel selbst empfunden, aber angesichts der eleganten Ableitbarkeit sämtlicher Feldgleichungen aus einem Prinzip in Kauf genommen, wenn auch vielleicht nur vorläufig. Nun hat mir die allerdings reichlich mühselige Umrechnung der fünfdimensionalen Krümmungsgrößen auf die einer in ihr enthaltenen vierdimensionalen Untermannigfaltigkeit auch im allgemeinsten Falle (γ_{55} nicht konstant, Abhängigkeit der Fundamentalkomponenten auch von x^5 zugelassen) gezeigt, daß die wesentlichen Eigenschaften der Feldgleichungen auch dann erhalten bleiben, d. h. diese behalten die Gestalt

$$R^{ik} - g^{ik}R = T^{ik}, \quad \frac{\partial \sqrt{g} F^{ik}}{\partial x^k} = s^i, \tag{4}$$

* Th. Kaluza, Zum Unitätsproblem der Physik, Berl. Ber. 1921, S. 966 und O. Klein, Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926 (I), vgl. auch zwei weitere Arbeiten desselben Verfassers, ebenda **41**, 407, 1927 (§ 7) und **46**, 188, 1928 (II und III).

** O. Klein, a. a. O. I, S. 898, Gleichungen 16a und 16b.

*** Zum Beispiel D. J. Struik und N. Wiener, A Relativistic Theory of Quanta, Journ. of Math. and Phys. **7**, 1927 in § 8 auf S. 21.

nur enthalten die T^{ik} außer den Komponenten S^{ik} des elektromagnetischen Energietensors noch weitere Glieder, und die zu s^i zusammengefaßten Größen verschwinden nicht. Die Hauptsache aber bleibt bestehen, und das ist die Tatsache, daß die Feldgleichungen Glieder enthalten, die sich zu den linken Seiten der Gleichungen (4) zusammenfassen lassen, so daß der Bau der Feldgleichungen im wesentlichen gewahrt bleibt. Man könnte sogar das Auftreten der neuen Glieder auf den rechten Seiten von dem Standpunkt aus begrüßen, daß nunmehr die Feldgleichungen nicht nur für einen materie- und ladungsfreien Feldpunkt geliefert werden. Störend ist aber der recht verwickelte Bau der neu auftretenden Glieder in ihrer Abhängigkeit von den Fundamentalkomponenten. Diese Ergebnisse bleiben im wesentlichen erhalten, wenn man nicht, wie oben angegeben, die fünfdimensionalen Krümmungsgrößen auf die einer vierdimensionalen Untermannigfaltigkeit, sondern auf eine Mannigfaltigkeit mit

$$g_{ik} = \gamma_{ik} + \varepsilon^2 \varphi_i \varphi_k \text{ (statt } g_{ik} = \gamma_{ik})$$

umrechnet; denn in einer solchen erhält man nun $g^{ik} = \gamma^{ik}$. Damit kommt man aber auf die Annahme von Kaluza-Klein ohne deren einschränkende Bedingungen über die Konstanz von γ_{55} und das Verschwinden aller Ableitungen $\frac{\partial \gamma_{\varkappa\lambda}}{\partial x^5}$.

Daraus sieht man, daß diese Bedingungen (die Zylinderbedingungen) nicht nötig sind, wenn man sinnvolle Feldgleichungen ableiten will, sondern daß die Erweiterung der Dimensionszahl um 1 in jedem Falle genügt. Das scheint allerdings ein starker mathematischer Grund für eine solche Erweiterung zu sein, während wir den physikalischen noch nicht recht einzusehen vermögen. Nimmt man aber darüber hinausgehend auch noch die Zylinderbedingungen an, so werden bei der weiteren Voraussetzung der skalaren fünfdimensionalen Riemannschen Krümmung als Weltfunktion die sämtlichen Feldgleichungen besonders einfach, ja, man möchte fast sagen, zu einfach, da sie nur für einen materie- und ladungsfreien Feldpunkt gelten. Dem könnte man aber durch Abänderung der Weltfunktion begegnen, ohne die Zylinderbedingungen zu opfern; allerdings wirkt die Einführung eines besonderen Materietensors, wie sie Klein a. a. O. I, S. 898 ff. vornimmt, besonders durch die erzwungene Doppeldeutigkeit seiner Gleichung (20) noch wenig überzeugend und kann nur als vorläufig gewertet werden.

II. Das komplexe Linienelement. Nun kann man für die sonst recht willkürlich erscheinenden Zylinderbedingungen von meiner An-

nahme (2) des komplexen Linienelementes aus eine Begründung finden. Die Gleichung (2) führt nämlich auf

$$-ds^2 + 2\varepsilon\varphi_i dx^i ds + (g_{kl} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_l)\,dx^k dx^l = 0. \tag{5}$$

Diese Gleichung liefert ebenso wie (2) das Linienelement einer n (4)-dimensionalen Mannigfaltigkeit, und natürlich hängen sämtliche Fundamentalgrößen φ_i und g_{kl} nur von den n Koordinaten x^1 bis x^n ab.

Jetzt setze ich aber

$$ds = \sqrt{-1}\,dx^{n+1}, \tag{6}$$

betrachte also den Bogen s als gleichwertig mit einer neuen Koordinate x^{n+1} in einer um eine Dimension erweiterten Mannigfaltigkeit*. Damit wird

$$d\sigma^2 = (dx^{n+1})^2 + 2\varepsilon\sqrt{-1}\,\varphi_i dx^i dx^{n+1} + (g_{kl} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_l)\,dx^k dx^l = 0. \tag{7}$$

Diese Gleichung zeigt, daß man durch die Annahme 6 eine n-dimensionale Mannigfaltigkeit, in der das komplexe Linienelement 2 oder 5 gilt, als Gesamtheit (oder Komplex) aller Nullinien in einer $(n+1)$-fachen Mannigfaltigkeit mit den Kaluzaschen Zylinderbedingungen deuten kann.

Betrachten wir nun diese Mannigfaltigkeit etwas näher.

In ihr sind zunächst die x^{n+1}-Parameterlinien geodätisch; denn die allgemeine Gleichung der geodätischen Linie

$$\frac{\partial\gamma_{\varkappa\mu}}{\partial x^\nu}\frac{dx^\varkappa}{d\sigma}\frac{dx^\nu}{d\sigma} = \frac{1}{2}\frac{\partial\gamma_{\lambda\nu}}{\partial x^\mu}\frac{dx^\lambda}{d\sigma}\frac{dx^\nu}{d\sigma} \tag{8}$$

geht für das Bogenelement dieser Parameterlinien

$$d\sigma_{(n+1)} = \sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}\,dx^{n+1}$$

über in

$$\frac{\partial\dfrac{\gamma_{\mu,n+1}}{\sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}}}{\partial x^{n+1}}\cdot\frac{1}{\sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}} = \frac{1}{2}\frac{\partial\gamma_{n+1,n+1}}{\partial x^\mu}\cdot\frac{1}{\gamma_{n+1,n+1}}$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial x^{n+1}}\frac{\gamma_{\mu,n+1}}{\sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}} = \frac{\partial\sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}}{\partial x^\mu}. \tag{9}$$

---

* Vgl. F. London, Quantenmechanische Deutung der Theorie von Weyl, ZS. f. Phys. **42**, 375, 1927, Gleichung (12), S. 387 und auch J. Kudar, Zur vierdimensionalen Formulierung der undulatorischen Mechanik, Ann. d. Phys. **81**, 632, 1926, Gleichung (14) auf S. 635.

Setzt man

$$\gamma_{\mu,n+1} = \psi_\mu \cdot \sqrt{\gamma_{n+1,n+1}}, \tag{10}$$

so wird

$$\frac{\partial \psi_\mu}{\partial x^{n+1}} - \frac{\partial \psi_{n+1}}{\partial x^\mu} = \psi_{\mu,n+1} = 0. \tag{11}$$

Für uns ist

$$\gamma_{n+1,n+1} = 1, \quad \gamma_{\mu,n+1} = \varepsilon \sqrt{-1}\, \varphi_\mu,$$

d. h. $\psi_\mu = \varepsilon \sqrt{-1}\, \varphi_\mu$ natürlich von x^{n+1} unabhängig. Also sind die x^{n+1}-Linien geodätisch und die Rotationen $\psi_{\mu,n+1}$ oder auch $\varphi_{\mu,n+1} = 0$.

Sucht man ferner in der Gesamtheit aller Nullinien einer Mannigfaltigkeit die geodätischen Nullinien heraus, so hat man in der allgemeinen Gleichung (8) der geodätischen Linien das Differential $d\sigma$, das wegen seines Verschwindens jetzt unbrauchbar wird, durch einen anderen Parameter zu ersetzen. Als solchen wähle ich ds. Für die geodätischen Nulllinien wird also (8) zu

$$\frac{d\gamma_{\varkappa\mu}\dfrac{dx^\varkappa}{ds}}{ds} = \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma_{\lambda\nu}}{\partial x^\mu}\frac{dx^\lambda}{ds}\frac{dx^\nu}{ds}. \tag{12}$$

Diese Gleichung sei zunächst für $\mu = n+1$ betrachtet:

$$\frac{d\gamma_{\varkappa,n+1}\dfrac{dx^\varkappa}{ds}}{ds} = \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma_{\lambda\nu}}{\partial x^{n+1}}\frac{dx^\lambda}{ds}\frac{dx^\nu}{ds}.$$

Man ersetze die $\gamma_{\varkappa,n+1}$ nach Gleichung (7) und beachte, daß alle $\gamma_{\lambda\nu}$ von x^{n+1} unabhängig sind, so wird

$$\frac{d\left(\dfrac{dx^{n+1}}{ds} + \varepsilon\sqrt{-1}\,\varphi_i\dfrac{dx^i}{ds}\right)}{ds} = 0$$

mit

$$\frac{dx^{n+1}}{ds} = -\sqrt{-1},$$

also

$$\varphi_i \frac{dx^i}{ds} = a \tag{13}$$

konstant längs der geodätischen Nullinien.

Dann sei $\mu = m$, d. h. gleich einer der Zahlen von 1 bis n:

$$\frac{d\left(\gamma_{n+1,m}\dfrac{dx^{n+1}}{ds} + \gamma_{km}\dfrac{dx^k}{ds}\right)}{ds} = \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma_{n+1,n+1}}{\partial x^m}\cdot\left(\frac{dx^{n+1}}{ds}\right)^2 + \frac{\partial \gamma_{n+1,l}}{dx^m}\frac{dx^{n+1}}{ds}\frac{dx^l}{ds} + \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma_{kl}}{dx^m}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds}.$$

Hierin ersetze man wieder die $\gamma_{\varkappa m}$ nach Gleichung (7) und $\frac{dx^{n+1}}{ds}$ durch $-\sqrt{-1}$:

$$\frac{d\left[\varepsilon\varphi_m + (g_{km} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_m)\frac{dx^k}{ds}\right]}{ds} = \frac{\partial\varepsilon\varphi_l}{\partial x^m}\frac{dx^l}{ds} + \frac{1}{2}\frac{\partial(g_{kl} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_l)}{\partial x^m}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds},$$

$$\frac{dg_{km}\frac{dx^k}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{kl}}{\partial x^m}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds} = \varepsilon\left(\frac{\partial\varphi_l}{\partial x^m} - \frac{\partial\varphi_m}{\partial x^l}\right)\frac{dx^l}{ds} + \varepsilon^2\left[\frac{d\varphi_k\varphi_m\frac{dx^k}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi_k\varphi_l}{\partial x^m}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds}\right].$$

Wegen der Konstanz von $\varphi_k\frac{dx^k}{ds}$ $(= a)$ ergibt dies

$$\frac{dg_{km}\frac{dx^k}{ds}}{ds} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{kl}}{\partial x^m}\frac{dx^k}{ds}\frac{dx^l}{ds} = \varepsilon\left(\frac{\partial\varphi_l}{\partial x^m} - \frac{\partial\varphi_m}{\partial x^l}\right)(1 - \varepsilon a)\frac{dx^l}{ds} = \varepsilon\varphi_{lm}(1 - \varepsilon a)\frac{dx^l}{ds}.$$

Führt man hierin für $ds(1 - \varepsilon a)$ die Größe ds' ein, so erhält man

$$\frac{dg_{km}\frac{dx^k}{ds'}}{ds'} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{kl}}{\partial x^m}\frac{dx^k}{ds'}\frac{dx^l}{ds'} = -\varepsilon\left(\frac{\partial\varphi_m}{\partial x^l} - \frac{\partial\varphi_l}{\partial x^m}\right)\frac{dx^l}{ds'} = -\varepsilon\varphi_{ml}\frac{dx^l}{ds'}. \quad (14)$$

Dieses Gleichungssystem stimmt mit dem bekannten für die vierdimensionale Bahn eines geladenen Massenteilchens im elektromagnetischen Felde überein, wenn man nur ds' für das Bogendifferential einsetzen darf. Dazu aber berechtigt folgende Überlegung. Ersetzt man nämlich in (2) $\varphi_i dx^i$ durch $a.ds$, was nach (13) für die geodätische Nullinie erlaubt ist, so geht (2) über in

$$ds(1 - \varepsilon a) = \sqrt{g_{kl}dx^k dx^l} = ds', \quad (15)$$

d. h. ds' ist das Riemannisch gemessene Bogendifferential der geodätischen Nullinie.

Aus (14) erkennen wir, daß die vierdimensionalen Weltlinien der geladenen Massenteilchen im elektromagnetischen Felde durch die geodätischen Nullinien der fünffach ausgedehnten Mannigfaltigkeit bestimmt werden.

Schluß. Betrachtet man in der „zylindrischen“ fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit mit dem L. E. Q.

$$d\sigma^2 = (dx^{n+1})^2 + 2\varepsilon\sqrt{-1}\,\varphi_k dx^k dx^{n+1} + (g_{kl} - \varepsilon^2\varphi_k\varphi_l)\,dx^k dx^l \quad (7)$$

alle Gebilde von nur einer Ausdehnung, d. h. alle Linien, so kommen diesen nach unserer Auffassung drei verschiedene Realitätsstufen zu.

Erstens sind alle Linien, deren Element $d\sigma$ nicht gleich 0 wird, überhaupt bedeutungslos; sie haben die Realitätsstufe Null.

Zweitens gehen alle Nullinien der fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit durch die Substitution

$$dx^{n+1} = -\sqrt{-1}\,ds \quad (6)$$

in alle möglichen Linien einer nicht-Riemannschen vierdimensionalen Mannigfaltigkeit mit dem komplexen Linienelement

$$ds = \varepsilon\varphi_l dx^l + \sqrt{g_{kl}dx^k dx^l} \quad (2)$$

über, die wir als die reale Welt der Massen- und Ladungswirkungen (das Feld) anzusehen haben. Die Nullinien der fünfdimensionalen Mannigfaltigkeit haben die Realitätsstufe Eins.

Drittens werden alle geodätischen Nullinien dieser Mannigfaltigkeit durch dieselbe Substitution zu den von den „Teilchen“ in der oben genannten realen Welt von vier Ausdehnungen wirklich beschriebenen Weltlinien. Die geodätischen Nullinien haben daher eine höhere Realitätsstufe, die ich mit Zwei bezeichne.

Die Auffassung der Weltlinien der geladenen Massenteilchen im vierdimensionalen Felde als Bilder von geodätischen Linien in einer fünffach ausgedehnten Mannigfaltigkeit ist nicht neu; sie findet sich z. B. bei O. Klein, a. a. O. I auf S. 899, III auf S. 194, H. Mandel, ZS. f. Phys. **39**, 136, 1926 auf S. 143 f., F. Gonseth und G. Juvet, C. R. **185**, 341, 1927 auf S. 342. Neu ist dagegen an unserer Darstellung vielleicht die Auffassung der von den Teilchen beschriebenen Weltlinien als geodätischer Nulllinien in fünf Ausdehnungen*. Sie berührt sich aber mit der von Ehrenfest und Uhlenbeck in ihrer in der ZS. f. Phys. **39**, 495, 1926 gegebenen graphischen Veranschaulichung, wobei sich diese Autoren allerdings auf die spezielle Relativitätstheorie beschränken.

Bedenkt man, daß in der vierdimensionalen Weltgeometrie eine geodätische Nullinie die Weltlinie eines Lichtstrahls ist, so erhält unsere Auffassung der vierdimensionalen Teilchenbahnen als fünfdimensionaler geodätischer Nullinien eine enge Beziehung zur Wellenmechanik von de Broglie-Schrödinger.

* Vgl. hierzu die Anmerkung am Ende.

Trotz der formalen guten Übereinstimmung der aus den Gleichungen (2) und (6) abgeleiteten Ergebnisse mit der bisherigen vierdimensionalen Theorie des Elektromagnetismus (mit Einschluß der mechanischen Gleichungen) möchte ich doch nicht verfehlen, daß ich der hier vorgetragenen Auffassung nicht ganz ohne Bedenken gegenüberstehe. Die Erweiterung der Ausdehnungszahl auf fünf bleibt immer gewagt, solange man noch nicht klar ist, was denn diese fünfte Dimension eigentlich physikalisch bedeuten soll. Das zeigen auch schon die verschiedenen Deutungen, die sie in der Literatur gefunden hat. O. Klein* will sie der elektrischen Ladung zuordnen, V. Fock** der linearen Differentialform der elektromagnetischen Potentiale, F. London*** dagegen dem „Spin" des Elektrons, und bei uns erscheint sie vermöge der Gleichung (6) und der angegebenen Bedeutung der Gleichung (2) als eine durch den Massenfaktor dividierte Wirkungsgröße. Dazu tritt aber als wesentliche Verstärkung des Unbefriedigtseins die Tatsache, daß das von mir benutzte fünfdimensionale Kontinuum als solches gar nicht bestehen bleibt, sondern wegen der Beschränkung auf $d\sigma = 0$ sich in einen Komplex von mangelhaft zusammenhängenden Linien verwandelt. Eine solche auseinanderfallende Mannigfaltigkeit als den Urgrund alles physikalischen Seins und Geschehens anzusehen, begegnet — wenigstens vorläufig — meinem starken Widerstreben.

Anmerkung bei der Korrektur. Nachträglich ist mir bekannt geworden, daß sich dieser Anspruch auf Neuheit nicht aufrechterhalten läßt. (Vgl. z. B. L. de Broglie, L'Univers à cinq dimensions et la Mécanique ondulatoire, Journ. d. Phys. (6) **8**, 65, 1927, Nr. 2 auf S. 72.) Aus der angeführten Stelle geht aber hervor, daß die Meinungen über die geodätischen Nulllinien auseinandergehen.

---

* A. a. O. III.
** ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926.
*** Naturwiss. **15**, 15, 1927.

Zur Frage der Struktur von Tl-α und Tl-β.

Von **Harald Perlitz** in Tartu (Estland).

(Eingegangen am 18. Juni 1928.)

Eine Erweiterung der Diskussion durch Heranziehung von Daten für den Widerstands- und Volumensprung von Tl im Umwandlungs- und Schmelzpunkt ergibt hexagonal dichteste Packung für Tl-α und flächenzentriert-kubische Struktur für Tl-β.

1. Zur Strukturbestimmung ist Tl-α röntgenometrisch untersucht worden von Karl Becker und Fritz Ebert*, G. R. Levi**, Genshichi Asahara und Toshiwo Sasahara***, Toshiwo Sasahara**** und Karl Becker†. Während Becker und Ebert der Meinung sind, daß Tl-α ein tetragonales, dabei womöglich flächenzentriertes Gitter aufweist, vertreten Levi, Asahara und Sasahara die Ansicht, daß Tl-α hexagonal dichteste Packung habe. Auch P. Terpstra, der früher für Tl-α eine tetragonale quadratische Form errechnet hatte, neigt nun zur Annahme einer hexagonalen Form††. Auswertungen von Röntgenogrammen für Tl-β sind jedoch zurzeit noch nicht vorhanden. Im folgenden sollen zur Diskussion der Struktur von Thallium die in der Tabelle 1 vermerkten Widerstands- und Volumensprünge im Umwandlungs- und Schmelzpunkt herangezogen werden.

Tabelle 1.

	Widerstandssprung	Volumensprung
bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$	0,978 †††	0,051 % ††††
beim Schmelzen: $\beta \rightarrow$ flüssig	2,0 §	3,23 % §§

2. Es ist allgemein bekannt, daß der elektrische Widerstand im Umwandlungs- und Schmelzpunkt sich sprunghaft ändert, und zwar so, daß der dichteren Phase der kleinere Widerstand zukommt. Aus einer

* ZS. f. Phys. **16**, 165—169, 1923.
** Phys. Ber. **6**, 21, 1925; ZS. f. Phys. **44**, 603—606, 1927.
*** Sc. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res. **5**, 79—81, 1926.
**** Ebenda **5**, 82—94 1926.
† ZS. f. Phys. **42**, 479—480, 1927.
†† ZS. f. Kristallogr. **63**, 318—319, 1926; ZS. f. Phys. **44**, 604, 1927.
††† Verfassers Berechnung aus der 1. Abkühlungs- und 2. Erwärmungskurve von Max Werner, ZS. f. anorg. Chem. **83**, 285, 1913.
†††† Max Werner, ZS. f. anorg. Chem. **83**, 279, 1913.
§ G. Vicentini e D. Omodei, Atti di Torino **25**, 35, 1889—1891; Cim. **27**, 209, 1890.
§§ Hikozô Endo, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **13**, 218, 1924.

Diskussion der Widerstandssprungdaten im Schmelzpunkt schloß Verfasser, daß die Größe des Sprunges mit der Packungsdichte der als kugelförmig gedachten Atome zusammenhängt in der Weise, daß einer dichteren Packung jeweils der größere Sprung entspricht*. Im besonderen verdoppelt sich beim Schmelzen der Widerstand derjenigen Metalle, die dichteste Kugelpackung aufweisen, was aus folgenden Zahlen ersichtlich ist.

Tabelle 2**.

Element	Cd	Cu	Pb	Ag	Zn	Al	Au
Widerstandssprung	1,83	2,04	2,05	2,08	2,148	2,20	2,28

Da nun, wie Tabelle 1 zeigt, der Widerstandssprung von Thallium beim Schmelzen 2,0 ist, so folgt, daß die Thalliumatome in Tl-β der dichtesten Kugelpackung gemäß angeordnet sind. Das deutet auch der Wert des Volumensprungs im Schmelzpunkt an. Die dichteste Packung ist aber realisierbar entweder durch die dichteste hexagonale oder flächenzentrierte kubische Schichtung und demgemäß käme Tl-β das dichteste hexagonale oder flächenzentrierte kubische Raumgitter zu: welches von beiden läßt sich aus dem Widerstandssprung nicht herauslesen.

3. Um zu einer Aussage über die Struktur von Tl-α zu gelangen, bemerken wir, daß der Widerstandssprung bei der Umwandlung von Thallium 0,978 ist, sich also nur wenig vom Widerstandssprung bei der Umwandlung von Kobalt unterscheidet, der 0,966 beträgt ***. Im Falle von Kobalt handelt es sich aber um eine Umwandlung eines dichtesten hexagonalen Raumgitters in ein flächenzentriertes kubisches****, das mit einer Volumenänderung um 0,24 % verbunden ist†. Beachten wir nun noch, daß die Volumenänderung im Falle der Umwandlung von Thallium bloß 0,51 ‰ ist, so werden wir wohl nicht fehl gehen, wenn wir für die Thalliumatome auch in Tl-α größtdichte Packung an-

* Acta et Comm. Univ. Tartuensis, (A) **3**, Nr. 13, S. 12, 1927.

** Die Angabe für Cu stammt von Hidéo Tsutsumi, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **7**, 101, 1918; diejenige für Au von Edwin Northrup, Journ. Franklin Inst. **177**, 291, 1914; alle übrigen von Yosiharu Matuyama, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 453, 1927.

*** Vom Verfasser als Mittel für den Widerstandssprung aus Abb. 2 von Alfred Schulze, ZS. f. techn. Phys. **8**, 368, 1927 berechnet.

**** Sinkito Sekito, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 545, 1927.

† Gemäß der von Masumoto bestimmten sprunghaften Längenänderung. Zitiert nach Sinkito Sekito, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **16**, 552, 1927. Aus der Abb. 3 von Alfred Schulze, ZS. f. techn. Phys. **8**, 369 1927 ergibt sich dagegen 0,55 %.

nehmen. Welche von beiden Schichtungen, die zur dichtesten Packung führen, Tl-α zususchreiben wäre, läßt sich auch hier nicht ohne weiteres entscheiden. Es ergibt sich aber, daß die allotrope Umwandlung als eine Umschichtung des dichtesten hexagonalen Raumgitters in das flächenzentrierte kubische aufzufassen ist. Nähern wir uns von diesem Standpunkte aus der Deutung der für Tl-α gewonnenen Röntgenogramme, so müßen wir uns zugunsten derjenigen entscheiden, die Tl-α hexagonale dichteste Packung zuschreibt; denn eine tetragonale Packung von Tl-α, selbst wenn sie eine flächenzentrierte wäre, müßte zu beträchlichen Volumen- und Widerstandsänderungen im Umwandlungspunkt führen. Mithin käme für Tl-β nur noch das flächenzentrierte kubische Gitter in Betracht. Es folgt also aus der gemeinsamen Diskussion von röntgenometrischen Daten und den sich auf den Umwandlungs- und Schmelzpunkt beziehenden Angaben für den Widerstands- und Volumensprung, daß Tl-α dichteste hexagonale und Tl-β flächenzentrierte kubische Struktur hat.

Tartu, Estland, Universität, Juni 1928.

Die magnetooptische Bestimmung der Intensitäten der beiden ersten Glieder der Kaliumhauptserie und der Dampfdrucke des Kaliums.

(Vorläufige Mitteilung)*.

Von **J. Weiler** in Tübingen.

(Eingegangen am 16. Juni 1928.)

Die Messung der Magnetorotation in der Nähe isolierter Absorptionsstreifen, ist eine Methode zur Bestimmung der absoluten Zahl der Dispersionselektronen. Diese dient als Maß der Intensität dieser Linien. Die Messungen an den beiden ersten Gliedern der Kaliumhauptserie ergaben für das Verhältnis der Dubletts 2 : 1; für das Intensitätsverhältnis des ersten zum zweiten Gliede 96 : 1.

Zweck der vorliegenden Notiz ist die Mitteilung der ersten Resultate umfangreicher Untersuchungen im hiesigen Institut, die die Messung der Intensitäten der Glieder der Hauptserie der Alkalidämpfe und der Intensitäten der Dubletts zum Ziele haben. Das wichtigste vorliegende Beobachtungsmaterial ist in folgender Übersicht zusammengestellt. Diese zeigt, daß zwar die neueren, exakten Messungen in der Natrium- und Kaliumhauptserie den Intensitätsregeln von Dorgelo und Burger** entsprechen, daß dagegen die Messungen an Rubidium und Cäsium weder das Laufzahlgesetz von Füchtbauer*** noch die Intensitätsregel von Dorgelo und Burger bestätigen (vgl. Tabelle).

Es soll daher durch systematische Untersuchungen sämtlicher Alkalimetalldämpfe festgestellt werden, wie weit durch Mängel der Methode und wie weit durch physikalisch sekundäre Einflüsse die Unstimmigkeiten hervorgerufen sind. Schließlich soll eine Neubestimmung der Dampfdrucke der Alkalien auf Grund optischer Untersuchungen durchgeführt werden, da diese für magnetische Suszeptibilitätsmessungen der Alkalidämpfe im hiesigen Institut benötigt werden. Die Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung der Herren Professor Gerlach und Dr. W. Schütz durchgeführt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde sowohl auf eine einwandfreie Methode, als auch auf einwandfreie Versuchsbedingungen der Hauptwert gelegt. Gemessen wurde der magnetooptische Faradayeffekt an den beiden ersten Gliedern der Kaliumhauptserie. Der Kaliumdampf

---

* Nach einem Vortrag, gehalten vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Gauvereine Baden, Pfalz und Württemberg, am 9. Juni 1928 in Karlsruhe.

** H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1923.

*** Chr. Füchtbauer und W. Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

	$1s-2p$	$1s-3p$	$\frac{1s-2p}{1s-3p}$	$1s-4p$	$\frac{1s-3p}{1s-4p}$	$1s-5p$	$\frac{1s-4p}{1s-5p}$	Beobachter — Methode
Na			81					Bevan 1910—1911, Dispersion, gekreuzte Prismen. Von Ladenburg umgerechnet.
	2,0—1,90							Gouy 1879, Flamme, Intensität photometrisch.
	2,03							Füchtbauer, Schell 1913. Rohr, Dispersion 174° C.
	2,03 ± 0,09							Minkowski 1920, Magnetorotation. Rohr, Vakuum 236—422°.
	1,98							Roschdestwenski 1926, Dispersion, Hakenmethode.
K			420 105 200 50					Bevan 1910—1911, Disperson, gekreuzte Prismen. Von Ladenburg umgerechnet.
	2,3	1,5	20					Geiger 1907, Flamme von Kuhn umgerechnet.
	1,97	2,05	98 → 111 100 → 112					Prokowieff, Gamow 1927, Dispersion, Hakenmethode.
	(10—12 %)		(10-12 %)					
	1,98	2,05	103					Roschdestwenski 1923, Dispersion, Hakenmethode.
Rb					$\frac{1s-2p}{1s-4p}$		$\frac{1s-2p}{1s-5p}$	
		~ 3	104		575		1660	Bevan 1910—1911, Dispersion, gekreuzte Prismen. Von Ladenburg umgerechnet.
		2 → 2,3						Jakob Kohn 1926, Knallgasflamme.
		2,2—3						Gouy 1879, Flamme, von Ladenburg umgerechnet aus 4 Messungen.
	2,01	2,57	61,2	2,9	5,1			Roschdestwenski 1923, Dispersion, Hakenmethode.

	$1s-2p$	$1s-3p$	$\frac{1s-2p}{1s-3p}$	$1s-4p$	$\frac{1s-3p}{1s-4p}$	$1s-5p$	$\frac{1s-4p}{1s-5p}$	Beobachter – Methode
Cs		4 ($\pm$ 6 %)						Jakob u. Kohn 1926, Knallgasflamme.
		2						Dorgelo 1924, Intensität photometr.
		3,8–3,4* 1,8–3,2**						Filipoff 1926, Intensität photometr. * Flamme, ** Bogen.
		3,05		5,6	6	5,0–5,23		Füchtbauer u. Mitarb. 1914—1927, Absorption.
	2,05	4,07	62.1	7,4	6,0	9,1	3,9	Roschdestwenski 1923, Dispersion, Hakenmethode.

befindet sich in einem Glasrohr aus Thüringer Glas, das an den Enden zu verzerrungsfreien Kugeln aufgeblasen ist. Zur ständigen Kontrolle der Güte des Vakuums war es durch ein Glasrohr mit einer kapillaren Verengung ständig mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und einem Mac Leod-Manometer in Verbindung. Das Kalium war im Überschuß vorhanden und durch Destillation gereinigt worden. Ofen und Magnetfeld waren die gleichen wie bei den Untersuchungen über „die natürliche Breite und Druckverbreiterung der *D*-Linien“ *, nur daß nach Hinzufügung einer dritten Wicklungslage das Magnetfeld verstärkt werden konnte. Die Temperatur wurde an drei Stellen mit Silber-Konstantan-Thermoelementen durch Kompensation gemessen. Sie war während der Versuchsdauer auf die Länge der Röhren von etwa 30 cm auf $^1/_5{}^0$ konstant. In selten ungünstigen Fällen betrug die Temperaturschwankung $^1/_2{}^0$. Benutzt wurde ein mittleres Rowlandsches Gitter in stigmatischer Aufstellung nach Paschen-Runge von 3 m Krümmungsradius. Der Effekt am roten Glied (7699 und 7665 Å.-E.) wurde in erster Ordnung, das violette Glied (4047 und 4044 Å.-E.) in dritter Ordnung photographiert. Das theoretische Auflösungsvermögen betrug in erster Ordnung 50000, der experimentell bestimmte Wert ist 40000. Als Lichtquelle diente im Roten die Sonne, die bei den vorliegenden Versuchsbedingungen eine etwa 8 mal geringere Belichtungszeit ermöglichte, als eine selbst regulierende Bogenlampe von Zeiss besitzt. Im Violetten mußte mit der letzteren gearbeitet werden, weil das Sonnenspektrum hier eine zu sehr störende Absorptionsstruktur ausweist. Die Aufnahmen im Dunkelroten wurden auf Extrarapidplatten der Firma Westendorp

* W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.

& Wehner, Köln, die mit Dicyanin A sensibilisiert waren, erhalten. Zur Aufnahme im Violetten wurden Extrarapidplatten von Hauff verwendet.

Als Methode zur Messung der Drehung der Polarisationsebene wurde die Methode der Savartschen Platte benutzt*. Auf Grund der Voigtschen Theorie der Magnetorotation ist durch die Größe der Drehung in einem bestimmten Abstand von der Absorptionslinie die Zahl der Dispersionselektronen bestimmt. Die Anzahl der Dispersionselektronen dient als Maß der Intensität der Linien.

Die Versuchsergebnisse sind folgende; wobei die in den Klammern angegebenen Grenzen den mittleren Fehler der Einzelmessung angeben.

1. Für das erste Glied der Kaliumhauptserie ergibt sich in einem Temperaturintervall von 155 bis 265° C aus 65 Messungen das Intensitätsverhältnis des Dubletts zu 1,96 ($\pm$ 0,07) unabhängig von der Temperatur.

2. In einem Temperaturintervall von 240 bis 355° C ergibt sich in gleicher Weise von der Temperatur unabhängig aus 36 Messungen das Intensitätsverhältnis des Dubletts des zweiten Gliedes zu 1,94 ($\pm$ 0,09).

3. Über das Verhältnis des ersten zum zweiten Gliede liegen in dem Temperaturintervall von 253 bis 265° C bisher vier Messungen vor, die den Wert 96 ($\pm$ 4) ergeben. Es zeigt sich keine Temperaturabhängigkeit.

Die Messungen am roten Glied kann man zur Bestimmung einer empirischen Dampfdruckformel heranziehen**. Wir sind auf Grund des beobachteten Intensitätsverhältnisses $\frac{K\alpha}{K\beta}$ berechtigt, die Annahme zu machen, daß innerhalb der durch die Versuchsbedingungen erreichbaren Genauigkeit die Anzahl der Dispersionselektronen, die die Stärke des ersten Gliedes bedingen, gleich der Anzahl der Dampfatome ist.

Die erhaltene Dampfdruckformel lautet:

$$\log pT = \frac{20\,000}{4{,}571 \,.\, T} + 9{,}866,$$

woraus sich für das Kalium eine Verdampfungswärme von 20000 cal ergibt. Der Vergleich meiner Dampfdruckwerte mit den von Kröner*** mit der statischen Methode bestimmten zeigt innerhalb der Meßfehler eine befriedigende Übereinstimmung.

Tübingen, Physikalisches Institut, 15. Juni 1928.

---

* H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915.

** R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

*** A. Kröner, Ann. d. Phys. **40**, 440, 1912.

Ist das Molekül des gasförmigen Chlorwasserstoffs polar oder nichtpolar?

(Eine Erwiderung an V. Kondratjew.)

Von **F. I. G. Rawlins.**

(Eingegangen am 30. Mai 1928.)

Aus dem reinen Rotationsspektrum, dem Verhalten der Dielektrizitätskonstante im Magnetfeld und dem Fehlen wechselnder Intensität im kurzwelligen Ultrarot wird auf die Polarität des gasförmigen HCl geschlossen. Zur weiteren Prüfung der Frage wird die Untersuchung des Verlaufs der C_{rot}/R-Kurve vorgeschlagen.

Kondratjew* sieht es als schwerwiegenden Beweis für die homöopolare Natur des HCl-Gases an, daß die thermisch gemessene Dissoziationswärme mit der aus dem Bandenspektrum nach der Formel

$$D = h a^2/4b$$

berechneten innerhalb etwa 10 % übereinstimmt. In dieser Gleichung sind a und b die Konstanten der Deslandresschen Formel.

Übernehmen wir vorläufig diesen Ausdruck (vgl. jedoch unter 1. weiter unten), so müssen wir doch fragen, warum gerade er vor anderen Kriterien vorgezogen wird, die — wie sich schwer leugnen läßt — auf exakteren physikalischen Grundlagen beruhen und zusammengenommen wenn nicht mit absoluter Sicherheit, so doch mit großer Wahrscheinlichkeit zu dem Ergebnis führen, daß gasförmiges HCl polar ist.

Ehe wir hierauf eingehen, wollen wir gern zugeben, daß der Übergang von den heteropolaren zu den homöopolaren Typen wahrscheinlich ganz stetig ist**, aber unter allen Halogenwasserstoffen sollten HCl und HF — um mit Kondratjew zu sprechen — eine vorwiegende Wahrscheinlichkeit für einen der beiden Zustände haben.

Die gleiche Sachlage zeigt sich selbstverständlich wiederum, wenn wir den Rotationsanteil der spezifischen Wärme eines unelastischen Hantelmodells betrachten.

Zunächst wollen wir noch einmal die bisher bekannten Daten zusammenstellen.

1. Czerny*** hat in seinen ausgezeichneten Arbeiten über das reine Rotationsspektrum des HCl und seiner Homologen eine Serie von Ab-

---

* ZS. f. Phys. **48**, 583, 1928.

** Vgl. auch Fowler, Trans. Faraday Soc. **23**, 411, 1927.

*** ZS. f. Phys. **34**, 227, 1925; **44**, 235, 1927; **45**, 476, 1927.

sorptionsbanden entdeckt, die in Übereinstimmung mit den Forderungen der Quantentheorie für ein zweiatomiges Molekül mit einem permanenten elektrischen Moment stehen*.

In diesem Zusammenhang ist es besonders wesentlich, daß seine Ergebnisse zu einem Kraftgesetz führen, das umgekehrt proportional dem Quadrat des Atomabstandes r verläuft, und das ist genau, was Birge und Sponer** für ein wirklich polares Molekül brauchen, im Gegensatz zu der Entwicklung für den nichtpolaren Typ, die mit r^{-4} beginnt. Diese Autoren zeigen dann weiter, daß die Verwendung der aus Bandenspektren gewonnenen Daten zu einer Berechnung der Größe D für HCl zu unmöglichen Zahlen führt, was schon vor einigen Jahren von Kratzer*** vorausgesagt wurde.

Die Genauigkeit der Czernyschen Beobachtungen läßt keinen Zweifel daran zu, daß die Reihenentwicklung für das Kraftgesetz mit einer negativen Potenz von r beginnt, deren Exponent kleiner als 4 ist.

2. Pauling**** hat gezeigt, daß nach der Wellenmechanik die Dielektrizitätskonstante ε eines wahren Dipols unabhängig vom äußeren Magnetfeld sein sollte. Tatsächlich ist eine solche Untersuchung unternommen worden, um zu sehen, ob die „alte" und „neue" Quantentheorie zum gleichen Ergebnis führen, nachdem die Brauchbarkeit der letzteren zur Deutung der Bandenspektren zweiatomiger Gase vorher erwiesen worden war. Beim Versuch, der mit einer Feldstärke von fast 5000 Gauß und einer Empfindlichkeit von 1 zu 100000 für ε ausgeführt wurde, konnte kein Effekt entdeckt werden†. Dies ist zwar nur ein negativer Beweis, aber im Zusammenhang mit den übrigen nicht leicht zu übersehen.

3. Die Feinstruktur der Rotationsschwingungsbanden des HCl (die von Kondratjew für seine Angaben benutzt wurden) zeigt keine wechselnden Intensitäten, wie man sie für ein nichtpolares Molekül erwarten sollte. Offenbar ist es nicht zulässig, zum Beweise der Polarität nur die beiden ersten Glieder des Pageschen Ausdruckes†† zu benutzen, außer wenn das Molekül um eine Achse rotiert, die auf der Figurenachse senkrecht steht und durch ihren Mittelpunkt geht, was beim HCl nicht

* Wären die Atome neutral, so würde das elektrische Moment verschwinden und könnte elektromagnetische Strahlung weder emittiert noch absorbiert werden.

** Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

*** ZS. f. Phys. **26**, 40, 1924.

**** Phys. Rev. **29**, 145, 1927.

† Mott-Smith und Daily, Phys. Rev. **28**, 978, 1926.

†† Ebenda **20**, 18, 1922.

der Fall ist*: Immerhin scheint es sehr unwahrscheinlich, daß irgend ein Intensitätswechsel, der regelmäßig genug ist, um ihn mit vorhandenen Polen höherer Ordnung in Verbindung zu bringen, bei einem so gut bekannten Spektrum der Beobachtung entgangen sein sollte.

4. Eine wellenmechanische theoretische Berechnung des Rotationsanteiles C_{rot} der spezifischen Wärme eines zweiatomigen polaren Moleküls liefert bei Benutzung des Gewichtes 2** und halben Quantenzahlen*** eine Kurve für C_{rot} in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Maximum, das etwa 10 % über dem Gleichverteilungswert R liegt, dem sie sich dann asymptotisch nähert. Die diesem Maximum entsprechende Temperatur wurde von mir anders auf etwa 23° abs. geschätzt****, aber angesichts der neueren Arbeiten von Dennison† und Hori†† wird sie der Hälfte dieses Wertes näher liegen, etwa bei 12° abs.

Der experimentelle Nachweis dieses Maximums stellt eine außerordentlich schwierige Aufgabe dar: er würde jedoch in gewisser Weise ein Kriterium für Polarität oder Unpolarität darstellen.

Fassen wir zusammen: Drei Ergebnisse sehr empfindlicher Art lassen auf polare Eigenschaften des HCl-Gasmoleküls schließen, während ein viertes als Kriterium vorgeschlagen wird, für den Fall, daß die experimentellen Schwierigkeiten nicht zu groß sind. Angesichts der ersten drei und solange das letzte nicht den Gegenbeweis liefert, scheint es unwahrscheinlich, daß eine Ansicht, die diesem Gase homöopolare Bindung zuschreibt, allgemeine Anerkennung finden wird.

---

* HCl erfüllt die erste Bedingung, aber natürlich nicht die zweite.

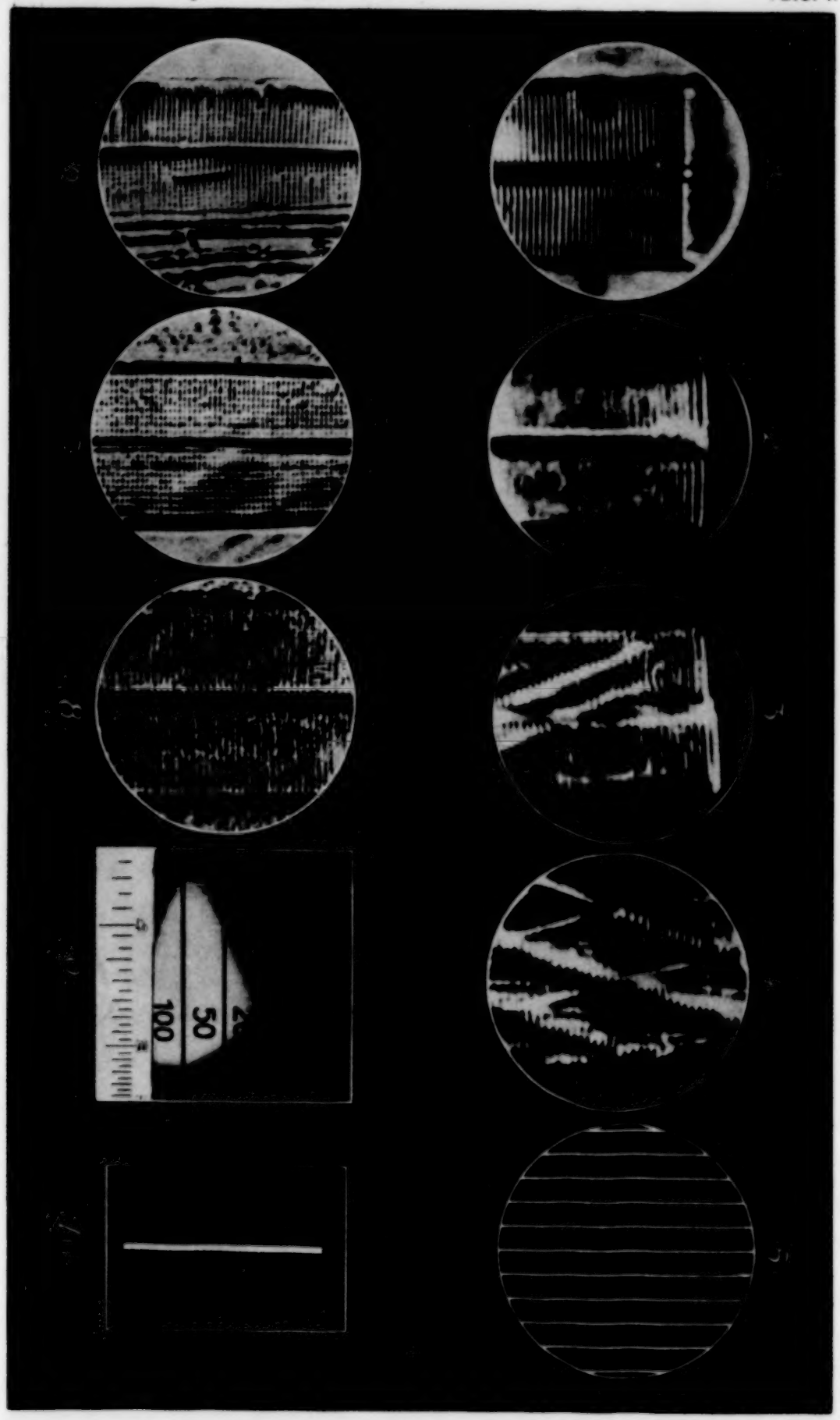
** Wie sich aus den Intensitätsmessungen an HCl von Bougin und Kemble, Phys. Rev. **27**, 802, 1926, ergibt.

*** Vgl. Czerny, l. c.

**** Trans. Faraday Soc. **22**, 235, 1926.

† Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 483, 1927.

†† ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927.



H. Siedentopf, Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern.

Sekundäre Normale von Röntgenwellenlängen.

Von **Manne Siegbahn** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Juli 1928.)

In einer eben in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von H. Iwata* in Bonn ist ein Versuch gemacht, einige Röntgenwellenlängen genau auszumessen. Es wird auch der Vorschlag gemacht, zwei von den ermittelten Wellenlängen als sekundäre Normale einzuführen. Eine nähere Durchsicht der betreffenden Messungen zeigt aber, daß dieselben gar nicht eine solche Genauigkeit beanspruchen können, wie man sie für eine Normalbestimmung verlangen kann und muß. Aus diesem Grunde, der hier weiter ausgeführt werden soll, muß der gemachte Vorschlag mit Bestimmtheit abgelehnt werden. Für die betreffenden Wellenlängen liegen übrigens schon weit genauere Messungen vor, die von dem Autor der zitierten Arbeit übersehen sind.

Herr Iwata hat für die Bestimmung der Wellenlängen neben der früher von Lang und Weber in Bonn ausgearbeiteten „Schneidenmethode" auch noch ein zweites, als „Braggsche Drehkristallmethode" bezeichnetes Verfahren benutzt. Wie der Verfasser zeigt, gibt die letztere Methode in der von ihm verwandten Ausführungsform des Spektrometers eine geringere Genauigkeit als die vorige. Schon aus den Angaben betreffend die Genauigkeit der verwendeten Kreisteilung, die „mittels Nonius und Mikroskop mit einer Genanigkeit von 10″ abgelesen werden kann", erhellt, daß die wünschenswerte Präzision in den Wellenlängenmessungen mit dem von dem Verfasser provisorisch zusammengestellten Spektrometer nicht erreichbar sein kann. Dafür ist doch eine Genauigkeit von 1″ nötig. Dieser Umstand zeigt u. a. auch, daß die vom Verfasser bezweckte Vergleichung der bei Benutzung der beiden angegebenen Methoden erreichbaren Genauigkeit von vornherein als verfehlt bezeichnet werden muß.

Betreffs der Messungen seien hier die Ergebnisse bei der Mo-Kα_1-Linie, die wegen ihrer Schärfe die besten Resultate ermöglicht, näher betrachtet. Diese Linie wird vom Verfasser als sekundäre Normale mit dem Wellenlängenwert 708,05 X-E. vorgeschlagen. Der Wert wurde mit der „Schneidenmethode" gewonnen, während die „Drehkristallmethode" den Wert 707,96 als Mittelwert ergab. Der letztere Wert ist aber bei dem endgültigen Vorschlag nicht berücksichtigt worden.

---

* ZS. f. Phys. **49**, 217, 1928.

Zum Vergleich seiner eigenen Werte mit denen von anderen Autoren führt Herr Iwata folgende Zusammenstellung* an:

Duane und Kang-Fu-Hu . . .	708,07	Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1924.
Duane und Patterson	707,83	Phys. Rev. **19**, 542, 1922.
M. Siegbahn (A. Leide) . . .	707,59	Jahrb. d. Rad. **18**, 240, 1921.
J. Schrör	707,60	Ann. d. Phys. **80**, 297, 1926.

Wie ersichtlich, liegt eine befriedigende Übereinstimmung nur mit dem ersten dieser vier Werte vor. Verglichen mit dem letzten Wert, ist die Abweichung 0,45 X-E., was um so unerklärlicher ist, als diese Messung gerade mit derselben Methodik und Apparatur gewonnen ist, wie die neuen Bestimmungen von Iwata. (Man vgl. doch die überraschenden Befunde betreffs der Messungen von Schrör: J. Stenman, ZS. f. Phys. **48**, 349, 1928.) Viel auffälliger ist es, daß der Verfasser offenbar die neueren Messungen von Leide**, Allison und Armstrong*** und Larsson**** nicht kennt. Es muß doch betont werden, daß in den letzten 8 Jahren nicht unwesentliche Verbesserungen in der Meßtechnik zu verzeichnen sind.

In den von Herrn Iwata übersehenen Arbeiten wurden für die Wellenlänge der Mo-Kα_1-Linie die folgenden Werte erhalten:

Leide (Lund 1925)	707,80
Allison und Armstrong (Harvard 1925)	707,865
Larsson (Upsala 1927)	707,831

Von diesen Meßreihen sind die erste und dritte in der Hauptsache nach derselben Methode ausgeführt, doch ist das von Larsson benutzte Spektrometer mit einer besseren Kreisteilung und besseren Mikroskopmikrometern versehen, als das von Leide verwandte. Auch in einer größeren Zahl konstruktiver Einzelheiten ist das später gebaute Instrument dem älteren überlegen, wodurch auch in den Meßreihen eine höhere Genauigkeit erreicht worden ist. Der zweite Wert, der von Allison und Armstrong, ist mit einem in Duanes Laboratorium konstruierten und auf Grund der während mehrerer Jahre gesammelten Erfahrungen verbesserten Ionisationsspektrometer ermittelt. Trotzdem

---

* Der aus Sommerfelds Buch entnommene Wert ist irrtümlicherweise Duane und Kang-Fu-Hu zugeschrieben. Der betreffende Wert ist der von Duane und Patterson gefundene Wert (707,83), aber mit der Gitterkonstante 3029,04 umgerechnet.

** Leide, C. R. **180**, 1203, 1925.

*** Allison und Armstrong, Phys. Rev. **26**, 701, 1925.

**** Larsson, Phil. Mag. **3**, 1136, 1927.

also zwei ganz verschiedene Meßmethoden verwandt worden sind, sind doch die Maximalabweichungen vom gemeinsamen Mittelwert nicht mehr als $\pm$ 0,03 X-E., während der jetzt gegebene Wert von Iwata (708,05) um 0,22 X-E. von diesem Wert abweicht.

Tabelle 1.

Einzelwerte bei der Ausmessung der Mo-$K\alpha_1$-Linie.

Larsson	Iwata	
	„Schneidenmethode"	„Drehkristallmethode"
707,833	707,987	707,56
827	8,078	7,82
836	8,084	8,22
830	7,996	7,93
827	8,014	8,12
	8,128	8,13
Mittelwert 707,831	708,05	707,96

Aber auch die Zusammenstellung der einzelnen Wellenlängenwerte der Meßreihen von Herrn Iwata zeigt, daß die zufälligen Fehler hier diejenigen der Meßreihe von Larsson um mehr als das Zehnfache bzw. Fünfzigfache übersteigen.

Während sämtliche fünf Einzelwerte bei Larsson in einem Wellenlängenintervall von 0,009 X-E. liegen, ist der entsprechende Wert bei Iwata (sechs Einzelmessungen) nach der „Schneidenmethode" 0,133 X-E. (Fig. 1) und nach der „Drehkristallmethode" sogar 0,66 X-E. Die höheren Fehlergrenzen in der letzteren Meßreihe gegenüber der vorletzten hängen zum Teil davon ab, daß hier ein Kristallgitter mit geringerer Dispersion (etwa $^1/_3$) benutzt wurde.

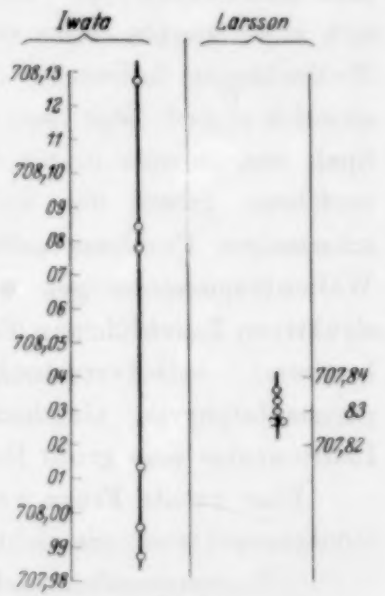


Fig. 1.
Graphische Darstellung der Einzelwerte von Iwata (beste Meßreihe) und von Larsson.

Nach diesen Ausführungen dürfte ersichtlich sein, daß die Genauigkeit der von Iwata ausgeführten Messungen gegen die schon vorliegenden Meßergebnisse weit zurücksteht, und daß der angegebene Mittelwert 708,05 sicher zu hoch ist. Wer einen Normalwert in diesem

Wellenlängengebiet sucht, kann ruhig den Mittelwert der drei obigen Messungen von Leide, Allison und Armstrong und Larsson, d. h. 707,83, verwenden, das um so mehr, als dieser Mittelwert gerade mit den wahrscheinlich genauesten der drei Versuchsreihen (denen von Larsson) übereinstimmt.

Betreffs der zweiten vorgeschlagenen Normale W$L\alpha_1$ stimmt der von Iwata erhaltene Mittelwert trotz der ziemlich großen zufälligen Fehler gut mit dem genaueren, früheren Wert von Friman, so daß in diesem Falle keine Einwände gegen den vorgeschlagenen Wert zu erheben sind. Noch besser wäre jedoch in diesem Wellenlängengebiet die Fe-$K\alpha_1$-Linie zu wählen, weil ihr Wert noch genauer sein dürfte und mehrmals nachkontrolliert worden ist. Der von Larsson angegebene Wert ist 1932,072 X-E.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch einige prinzipielle Fragen streifen. Es wird oft angegeben, eine Wellenlängenmessung sei nach der „Schneidenmethode", der „Drehkristallmethode" usw. ausgeführt. Damit ist aber nur gesagt, welche Abbildungsmethode zum Entwerfen des Spektrums benutzt wurde. Besonders bei Präzisionsmessungen liegt aber die Hauptschwierigkeit nicht in der Abbildungsmethode, sondern in dem Meßverfahren. Bei einer gewissen Abbildungsmethode kann man sich einer ganzen Reihe verschiedener Meßverfahren zur Ermittlung der Wellenlängen bedienen. Während die Frage der Abbildungsmethode ziemlich einfach liegt (man hat hauptsächlich unter den drei Möglichkeiten Spalt vor, an oder hinter dem Kristall zu wählen), ist dagegen das Meßverfahren gerade der Teil der Aufgabe, wo die wesentlichen und schwierigen Probleme auftauchen. Die erreichbare Genauigkeit in den Wellenlängenmessungen wird vom Meßverfahren sowie von der konstruktiven Durchführung dieses Verfahrens im Bau des Spektrometers usw. bestimmt. Selbstverständlich spielt hier auch, wie immer in der Experimentalphysik, Geschicktheit und Übung in der Handhabung des Instrumentes eine große Rolle.

Eine zweite Frage von prinzipieller Natur ist die, ob man in der Röntgenspektroskopie nicht, wie in der optischen Spektroskopie, durchweg Wellenlängennormalen einführen sollte. Bei der Beantwortung dieser Frage darf man nicht vergessen, daß die Verhältnisse in der Röntgenspektroskopie grundsätzlich anders liegen, als in der optischen Spektroskopie. Selbstverständlich wäre es vorteilhaft, relative Messungen in Anschluß an eine oder einige wenige Standardwellenlängen auszuführen, statt absolute (oder richtiger: unabhängige) Messungen jeder besonderen

Spektrallinie vorzunehmen unter der Voraussetzung, daß relative Messungen mit größerer Genauigkeit ausgeführt werden könnten, als die in dem angegebenen Sinne absoluten Messungen. Aber gerade diese Voraussetzung ist nicht vorhanden. Die genauesten Wellenlängenmeßmethoden in der Röntgenspektroskopie geben, wenn es sich nicht gerade um zwei Spektrallinien sehr kleiner Wellenlängenunterschiede handelt, dieselbe Genauigkeit, wenn die betreffende Linie relativ zu einer anderen Linie, oder absolut, d. h. relativ zu sich selbst bestimmt wird. Welche dieser beiden Methoden in einem besonderen Falle benuzt werden soll, ist daher zunächst eine Frage, die von anderen Gesichtspunkten aus als dem der Genauigkeit beurteilt werden muß.

Die Festlegung von Normalwellenlängen hat somit hier den Zweck, relative Messungen zu ermöglichen — und dies ist ja besonders für die verschiedene Anwendungen der Röntgenspektroskopie von Bedeutung — aber eine Erhöhung der relativen Genauigkeit der ermittelten Wellenlängen kann dadurch nicht gewonnen werden.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, 29. Juni 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die Magnetostriktion. I.

Von **Alfred Schulze.**

Mit 36 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1928.)

Nach Beschreibung einer exakten Methode zur Messung der Magnetostriktion (durch Bestimmung der Kapazitätsänderung im Überlagerungsverfahren zweier Hochfrequenzkreise) werden verschiedene Eisen- und Nickelsorten (Abhängigkeit vom Reinheitsgrad u. dgl.), sowie Kobalt und Wismut auf ihr magnetostriktives Verhalten untersucht. Sodann wird an einer großen Reihe von manganhaltigen, sowie reinen (elektrolytischen) Eisen-Nickel-Legierungen die Magnetostriktion bestimmt, der Einfluß der thermischen Vorbehandlung untersucht und festgestellt, daß die McKeehansche Theorie, nach der die hohe Anfangspermeabilität des Permalloy durch das Verschwinden der Magnetostriktion erklärt wird, unzutreffend ist. An weiteren Legierungssystemen werden die Eisen-Silicium-, Eisen-Aluminium- und Eisen-Mangan-Legierungen untersucht und auf Beziehungen der Magnetostriktion zu ihrer Konstitution hingewiesen. Ein Zusammenhang der Magnetostriktion mit anderen physikalischen Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden.

Allgemeines.

Wird ein ferromagnetischer Körper in ein magnetisches Feld gebracht, so wird bei ihm im allgemeinen eine Dimensionsänderung hervorgerufen. Umgekehrt bedingt eine mechanische Deformation auch eine Änderung seiner magnetischen Eigenschaften. Diese Beziehungen zwischen magnetischen und mechanischen Beanspruchungen sind bereits oft Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen. Die hierbei auftretenden Effekte (sowohl magnetische als auch mechanische), die man allgemein als Magnetostriktion bezeichnet, können je nach den äußeren Bedingungen sehr verschiedener Art sein. Bringt man z. B. einen Stab oder Draht aus ferromagnetischem Material in ein longitudinales Magnetfeld, so erleidet er eine Längenänderung. Diesen speziellen Magnetostriktionseffekt bezeichnet man auch kurz nach seinem Entdecker als den „Joule-Effekt“ *. Gerade dieser Effekt ist es gewesen, der in jüngster Zeit aus verschiedenen Gründen ein besonderes Interesse erregt hat. Einmal glaubt man, aus diesem Magnetostriktionseffekt selbst und aus seinem Verhalten den anderen magnetischen Eigenschaften gegenüber Näheres über das Wesen des Magnetismus zu erfahren; andererseits sind es metallkundliche Fragen, wie z. B. die Beziehung der Magnetostriktion

* W. Joule, Phil. Mag. **30**, 76 u. 225, 1847.

zur Konstitution, Kristallstruktur, Verfestigung, thermischen Behandlung usw., die im Vordergrund des Interesses stehen.

Um eine Erklärung für die Magnetostriktion (Joule-Effekt) zu finden, sind sehr verschiedenartige Theorien aufgestellt worden, die jedoch alle bisher zu keinem bemerkenswerten Erfolg geführt haben. Zunächst ging man bei der Theorie (von Ewing) von der Annahme aus, daß die bei der Magnetostriktion auftretenden Deformationen eines Körpers durch Kräfte hervorgerufen werden, die einerseits von der Wirkung des Feldes auf die einzelnen Elementarmagnete dieses Körpers herrühren, und die andererseits von den einzelnen Elementarmagneten aufeinander ausgeübt werden und von der Größe der Magnetisierung abhängen. Unter Zugrundelegung dieser Annahme hat Kirchhoff* als erster die Deformationen einer Kugel berechnet. Da diese jedoch praktisch keine genaueren Messungen zuläßt, haben Cantone** für gestreckte Rotationsellipsoide und Nagaoka und Honda*** für zylindrische Stäbe und Drähte auf Grund der Kirchhoffschen Theorie die Längen- und Volumenänderung berechnet. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist jedoch wenig zufriedenstellend.

Auf weitere Versuche zu einer Theorie der Magnetostriktion einzugehen, würde an dieser Stelle zu weit führen, und muß daher auf die Spezialwerke**** verwiesen werden.

Da es bisher immer noch nicht gelungen ist, eine einwandfreie Erklärung der Magnetostriktionserscheinungen zu geben, so tappt man bei den ganzen Untersuchungen noch im Dunkeln und versucht, hier und da Zusammenhänge der Magnetostriktion mit einzelnen physikalischen Eigenschaften zu finden. Es ist daher unter allen Umständen erwünscht, den Beziehungen zwischen der Magnetostriktion und anderen magnetischen und physikalischen Eigenschaften noch weiter nachzugehen — wie dies auch in der vorliegenden Arbeit geschehen ist. Immerhin muß eine umfassende Theorie des Ferromagnetismus imstande sein, die Magnetostriktion und die damit im Zusammenhang stehenden Effekte ohne weiteres zu erklären.

Um einen Überblick zu haben, in welcher Richtung die Magnetostriktionsuntersuchungen im Laufe der letzten Jahre gegangen sind, soll auf die wichtigsten Arbeiten kurz eingegangen werden.

---

* G. Kirchhoff, Wied. Ann. **24**, 52, 1884; **25**, 601, 1885.

** M. Cantone, Atti Acc. dei Lincei (4) **6**, 252, 1890.

*** H. Nagaoka und K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**, 261, 1898.

**** W. Steinhaus, Die magnetischen Eigenschaften der Körper. Handbuch d. Physik (Geiger-Scheel) Bd. XV, S. 196 u. ff.; J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus (1925), S. 244 u. ff.

Ein großer Teil der Untersuchungen zielt darauf hinaus, die Magnetostriktion mit dem Villari-Effekt, d. h. mit der Änderung der magnetischen Eigenschaften durch mechanische Beanspruchung in Verbindung zu bringen. Hier sind es vor allem Mc Keehan und seine Mitarbeiter*, die nach dieser Richtung hin Untersuchungen angestellt haben. Mc Keehan stellt eine Theorie auf, nach der er die Erscheinungen der Magnetostriktion auf die Orientierung und Stabilität der Atomachsen im Kristallgitter zurückführt. Durch die Änderung der interatomaren Kräfte bei der Einstellung der Atomachsen werden elastische Wellen durch den Kristall hindurchgesandt, deren Energie sich in Wärme umsetzt. Durch diesen Vorgang wird die Hysteresis hervorgebracht. Auf Grund dieser Anschauung muß alles, was die elastischen Eigenschaften eines Metalles verändert, auch seine magnetischen Eigenschaften verändern, weil die Stabilität der Atomachsen und die in den inneren Spannungen enthaltene Energie sich ändert.

Diese Theorie wendet Mc Keehan auf das Verhalten der Eisen–Nickel-Legierungen, insbesondere des Permalloy an. Bei diesen Legierungen verhält es sich so, daß die Magnetostriktion bei einem Nickelgehalt von etwa 81 % verschwindet, während sie bei Legierungen mit weniger als 81 % Nickel Dilatationseffekte und mit mehr als 81 % Nickel Kontraktionseffekte zeigt. Die Wirkung eines Zuges vermindert die Magnetostriktionsausdehnung und vergrößert die Zusammenziehung.

Zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse, sowie anderer experimenteller gefundener Tatsachen, wie der sehr geringen Hystereseverluste des Permalloy, der Änderung des elektrischen Widerstandes durch mechanischen Zug und durch die Einwirkung eines magnetischen Feldes, der hohen Anfangspermeabilitäten der Eisen–Nickel-Legierungen usw. wird die oben besprochene Theorie mit seinen Folgerungen herangezogen. Diese steht jedoch nicht mit den in der Reichsanstalt gewonnenen Versuchsergebnissen — wie bereits von Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow** berichtet ist, und worauf hernach bei der Besprechung der Eisen–Nickel-Legierungen (s. S. 480) näher eingegangen wird — im Einklang.

---

* L. W. Mc Keehan, Journ. Frankl. Inst. **202**, 737, 1926; O. E. Buckley, Phys. Rev. **23**, 783, 1924; O. E. Buckley und L. W. Mc Keehan, ebenda **26**, 261, 1925; L. W. Mc Keehan, ebenda **26**, 274, 1925; L. W. Mc Keehan und P. P. Cioffi, ebenda **27**, 817, 1926; **28**, 146 u. 158, 1926.

** E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann und B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 83, 1928.

Angeregt durch die Arbeiten von Mc Keehan über den Zusammenhang der Magnetostriktion mit den anderen magnetischen Eigenschaften beim Permalloy untersuchten Wwedensky und Simanow* diese Verhältnisse für reines Nickel, da dieses Material im Gegensatz zum Eisen eine normale Magnetostriktion aufweist, d. h. von den kleinsten beobachteten Feldstärken an seine Länge verkürzt. Der Gang der Untersuchung war der, daß bei veränderter Belastung eines vertikalen, die Magnetisierungsspule durchsetzenden Nickeldrahtes für verschieden hohe Feldstärken sowohl Magnetisierungskurven als auch die Magnetostriktion beobachtet und mit den gewonnenen magnetischen Werten in Beziehung gesetzt wurde. Hierbei zeigte sich, daß die Hysteresisverluste, in Abhängigkeit von der Zugspannung dargestellt, denselben Gang haben wie die Magnetostriktionskurven. Dagegen besteht hiernach zwischen Magnetisierungsintensität, Remanenz und Koerzitivkraft einerseits und Magnetostriktion andererseits kein einfacher Zusammenhang, und zwar weder bei konstant gehaltener Feldstärke noch bei konstanter Zugspannung. Ebenso haben die Hysteresiskurven, als Funktion der Feldstärke dargestellt, einen ganz anderen Verlauf als die Striktionskurven.

Williams** hat nun daraufhin versucht, die Magnetostriktion sowohl wie den Hysteresisverlust, beide einzeln in Beziehung zur Härte zu bringen. Er untersuchte eine große Reihe verschiedener stark ausgewalzter Nickelproben im Härte-Magnetostriktions- und im Härte-Hysteresisverlustdiagramm. Aus den völlig verschiedenen Formen der beiden Kurven kommt er zu dem Schluß, daß die Härte nicht derjenige Faktor sein kann, der den Parallelismus zwischen Magnetostriktion und Hysteresis hervorruft.

Eine sehr wichtige Frage wurde kürzlich von Webster*** untersucht, nämlich die nach dem mechanischen Verhalten von Eiseneinkristallen im Magnetfelde. Die Einkristalle, die allerdings nicht von ganz reinem Eisen waren und als Gesamtverunreinigung etwa $^1/_2$ % aufwiesen, zeigten in den verschiedenen Achsenrichtungen große Unterschiede in ihren magnetischen Eigenschaften. Für die am leichtesten magnetisierbare Probe (in der Richtung [1, 0, 0]) ergab sich eine stetige Verlängerung mit zunehmender Magnetisierung, für die am schwersten magnetisierbare (in der Richtung [1, 1, 1]) eine anfänglich schwache, dann stark zu-

* B. Wwedensky und J. Simanow, ZS. f. Phys. **38**, 202, 1926.
** S. R. Williams, Science **65**, 306, 1927, Nr. 1682.
*** W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 570, 1925.

nehmende Verkürzung, während die Probe (in der Richtung [1, 1, 0]) dasselbe Verhalten zeigte, wie polykristallines, weiches Eisen, nämlich zunächst eine Verlängerung mit zunehmender Magnetisierung, dann eine Verkürzung sogar bis unter die ursprüngliche Länge herunter. Man sieht daraus, daß polykristallines Eisen in der Tat eine Superposition dieser drei Einzelerscheinungen zeigt, was für die Entwicklung einer Theorie der Magnetostriktion von großer Wichtigkeit sein dürfte. Beiläufig sei noch erwähnt, daß die Probe [1, 0, 0] ein Wachsen der Magnetisierung mit der Belastung, die Probe [1, 1, 1] umgekehrt eine Abnahme und die Probe [1, 1, 0] bei niedrigen Induktionen eine Zunahme, bei hohen eine Abnahme zeigte*. Die Untersuchungen Websters konnten durch Honda** und seine Mitarbeiter voll und ganz bestätigt werden.

An den gleichen Kristallen, an denen die Magnetostriktion gemessen war, untersuchte Webster*** die Änderungen des elektrischen Widerstandes im longitudinalen Magnetfeld, um nach einem eventuellen Zusammenhang zwischen der Magnetostriktion und der magnetischen Widerstandsänderung zu suchen. Hiernach tritt in der [1, 0, 0]-Richtung, in welcher die Magnetostriktion in einer starken Längenzunahme besteht, keine Widerstandsänderung ein, so daß hier kein Zusammenhang zu bestehen scheint. Dagegen ist in der [1, 1, 1]-Richtung die Widerstandsänderung streng proportional der Längenänderung und in der [1, 1, 0]-Richtung von dem Punkte an ebenfalls, in welchem die anfängliche Magnetostriktionsausdehnung in Kontraktion übergeht. Man sieht hieraus, wie verwickelt hier die Verhältnisse liegen, so daß man von einem unmittelbaren Zusammenhang zwischen Magnetostriktion und Widerstandsänderung nicht ohne weiteres reden kann.

Kaya und Masuyama****, die zusammen mit Honda (l. c.) die Untersuchungen an Eiseneinkristallen durchgeführt haben, haben neuerdings ihre Untersuchungen auch auf Nickeleinkristalle ausgedehnt. Hiernach steigt die Magnetisierung in der trigonalen Achse am steilsten an, die in der tetragonalen Achse am schrägsten, während der Sättigungswert für alle drei Achsen der gleiche ist. Die Magnetostriktion besteht nach allen drei Achsenrichtungen in einer für niedrige Felder stärker, für höhere immer langsamer zunehmenden Kontraktion; dabei ist die Reihen-

---

* W. Gerlach, ZS. f. Phys. **39**, 327, 1926.

** K. Honda, S. Kaya und Y. Masuyama, Nature **117**, 753, 1926, Nr. 2952; K. Honda und Y. Masuyama, Science Reports Tôhoku Univ. **15**, 755, 1926.

*** W. L. Webster, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 196, 1929; **114**, 611, 1927.

**** S. Kaya und Y. Masuyama, Nature **120**, 951, 1927.

folge des Effektes umgekehrt wie bei der Magnetisierungsintensität, so daß also der stärksten Permeabilität die geringste Magnetostriktion entspricht und umgekehrt.

Aus diesem kurzen Überblick über die wichtigsten Magnetostriktionsarbeiten geht bereits mit Deutlichkeit hervor, welch komplizierte Vorgänge sich bei den Magnetostriktionserscheinungen abspielen müssen. Trotz der vielen experimentellen Untersuchungen und der mannigfachen theoretischen Ansätze ist man bisher verhältnismäßig wenig vorwärtsgekommen.

In der vorliegenden Arbeit hat sich der Verfasser die Aufgabe gestellt, die Magnetostriktion, d. h. den Joule-Effekt einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, seine Abhängigkeit von der Reinheit des Materials, von der thermischen Vorbehandlung, von der Konstitution der Legierungen usw. festzustellen, um dadurch einen Überblick über den Zusammenhang mit den anderen magnetischen und eventuell auch sonstigen physikalischen Eigenschaften zu erhalten.

Die Meßmethode.

Bei der Messung der Magnetostriktion verfuhr man bisher im allgemeinen in der Weise, daß mit dem einen Ende des zu untersuchenden Stabes oder Drahtes ein Hebelsystem verbunden war, dessen Drehung mit Spiegel und Skale beobachtet wurde. Will man jedoch eine größere Genauigkeit erreichen, so empfiehlt es sich, zu anderen Methoden zu greifen.

Was zunächst die optische Interferenzmethode anbetrifft, so dürfte sich diese für den vorliegenden Zweck nicht eignen, da ein Zählen der durch das Gesichtsfeld wandernden Interferenzstreifen in diesem Falle nicht ohne weiteres möglich ist.

Aus diesem Grunde wurde eine exakte Methode ausgearbeitet, um die hierbei auftretenden, außerordentlich kleinen Längenänderungen zu messen; sie ist bereits an anderer Stelle ausführlich besprochen*. Hiernach wird die Magnetostriktion durch Bestimmung der Kapazitätsänderung im Überlagerungsverfahren zweier Hochfrequenzkreise, wie es zuerst von Whiddington** gelegentlich anderer Untersuchungen ausgeführt ist, gemessen. Dieses Verfahren hat gegenüber den bisher zur Messung der Magnetostriktion angewandten Methoden den Vorteil weit

---

* A. Schulze, Arch. f. Elektrotechnik **18**, 583, 1927.

** R. Whiddington, Phil. Mag. **40**, 634, 1920.

höherer Genauigkeit infolge der großen Empfindlichkeit, mit der sich solche Kapazitätsänderungen messen lassen. Whiddington hat auf diese Weise noch Längenänderungen von 10^{-8} cm festgestellt.

Wie die Figuren 1, 2a und 2b zeigen, werden an dem zu untersuchenden Stabe, der eine Länge von etwa 33 cm besitzt, in einem gewissen Abstand von den Enden Messingrohre angeschraubt, von denen das eine mit einem vollständig aus Messing bestehenden Dreibein verbunden ist; das

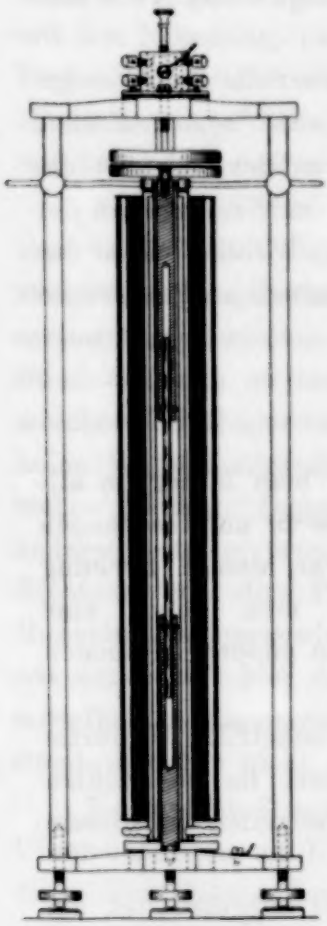


Fig. 1.

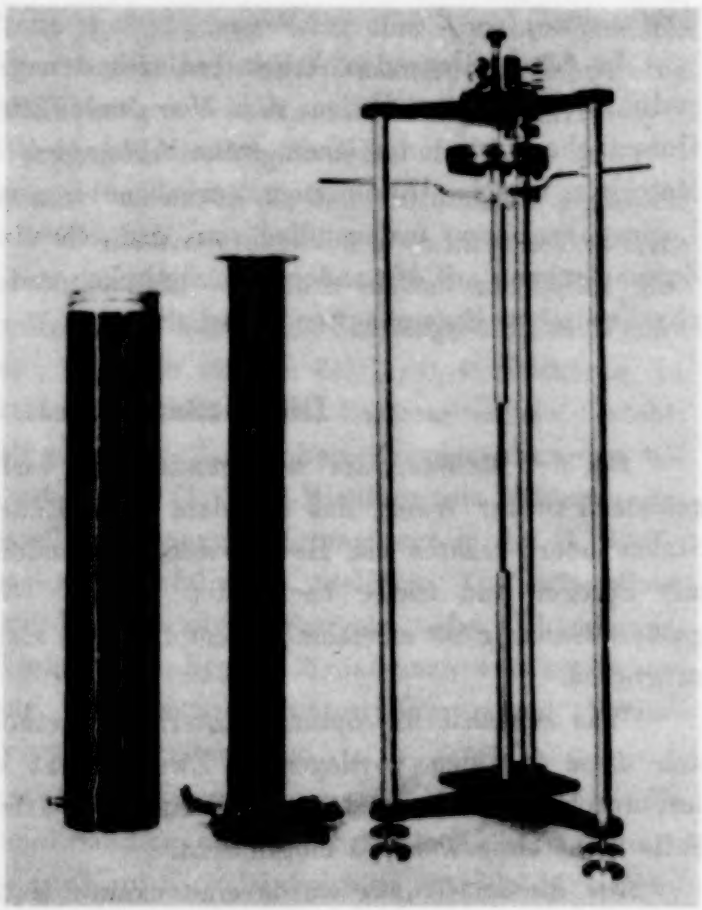


Fig. 2a.

andere Messingrohr trägt an seinem Ende eine Kondensatorplatte (von 10 cm Durchmesser), der gegenüber eine oben an dem Gestell befestigte zweite gleich große Kondensatorplatte angebracht ist. Diese obere Platte kann durch seitliche Verstellung — ebenso wie bei einem Schraubenfutter an der Drehbank — durch sechs an den Seiten befindliche Schrauben in der Weise befestigt werden, daß sie der unteren Platte genau gegenübersteht. Zur Feinregulierung des Plattenabstandes ist noch ein Schraubengewinde angebracht. Unterhalb der unteren Kondensatorplatte befinden

sich an den Enden dreier Messingarme kleine Wattepfropfen, die zur Dämpfung kleiner Schwingungsbewegungen dienen sollen, wie sie leicht bei einem so langen Stabe infolge von Erschütterungen im Gebäude und dergleichen auftreten können.

Während der Messung befindet sich der zu untersuchende Stab im Innern eines Messingzylinders, auf den zwei Spulen (die eine zum Magnetisieren, die andere zum Entmagnetisieren) gewickelt sind. Um den Einfluß der Stromwärme unschädlich zu machen, ist der Messingzylinder mit Wasserkühlung versehen. Über den Messingzylinder ist noch eine Spule zur Kompensierung des Erdfeldes geschoben.

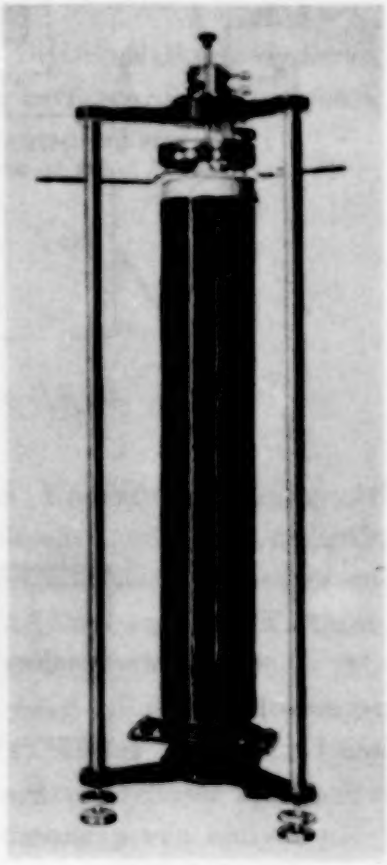


Fig. 2b.

Dieser Kondensator K ist nun (vgl. Fig. 3) in den Schwingungskreis H_2 von etwa 700000 Hertz geschaltet. Der aus den beiden Schwingungskreisen H_1 und H_2 resultierende Differenzton von etwa 1000 Hertz wird mittels einer Verstärkervorrichtung durch einen Lautsprecher hörbar gemacht. Als konstante Bezugsschallquelle dient ein Niederfrequenzkreis N mit einer Frequenz von etwa 1000 pro Sekunde, die über den Differenzton gelagert ist und bei einer kleinen Kapazitätsänderung ΔC des Kondensators K Schwebungen verursacht, die durch meßbare Änderung der Einstellung von D_K zum Verschwinden gebracht werden.

D_K ist ein Differentialkondensator Zicknerscher Konstruktion*, die jedoch für den vorliegenden Zweck etwas abgeändert ist. Das bewegliche System (siehe Fig. 4) besteht aus einer halbkreisförmigen Platte P_2 vom Radius R, das feste System aus zwei etwas größeren halbkreisförmigen Platten $P_1 P_1$ verschiedener Dicke, die mit ihrer geradlinigen Kante aneinanderliegen, so daß also eine diametral verlaufende Stufe von der Höhe Δd vorhanden ist. Die Platte $P_1 P_1$ ist durch Quarzzylinder Q gestützt und von dem äußeren System isoliert. Um die Achse der beweglichen Platte (P_2) nach außen zu führen, ist die Platte P_1 durchbohrt.

* G. Zickner, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **25**, 26, 1925.

Für die beiden Endstellungen des Kondensators (bewegliche Platte ganz in das System mit dem weiteren bzw. engeren Abstand hineingedreht)

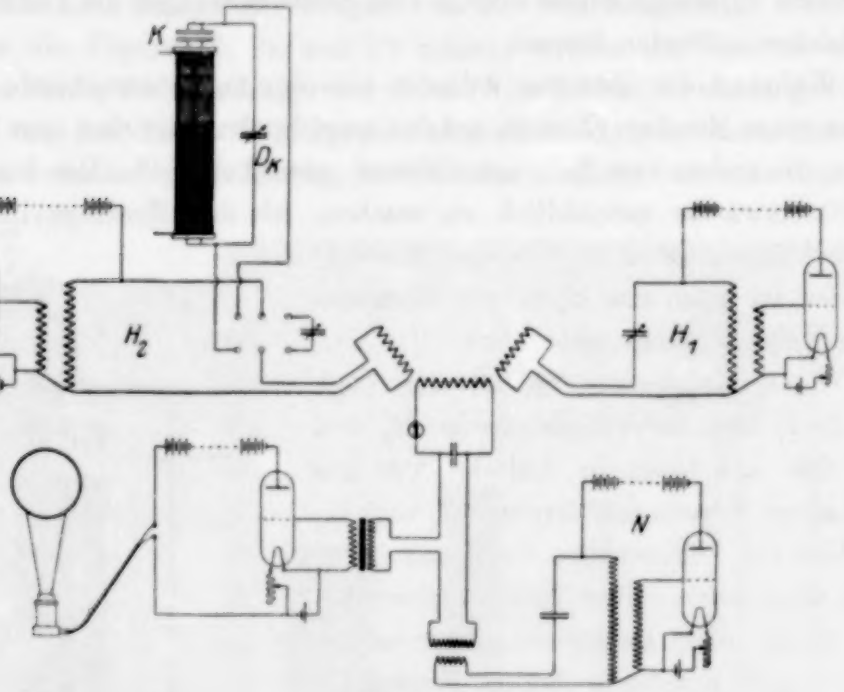


Fig. 3.

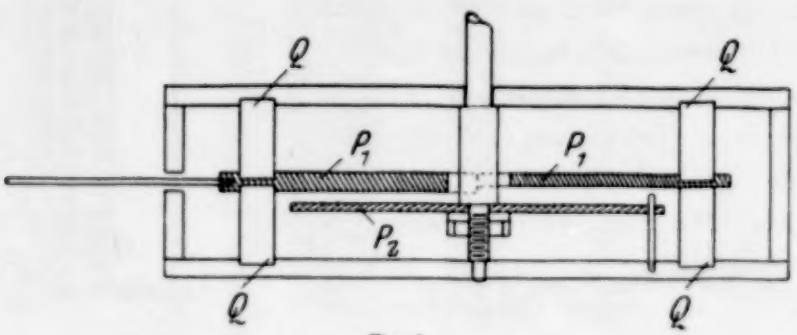


Fig. 4.

gilt unter Vernachlässigung der Randwirkung, wenn d bzw. $d + \Delta d$ die Abstände der festen Platten von der beweglichen bedeuten:

$$C = \frac{1}{2} \cdot \frac{R^2}{4(d + \Delta d)},$$

$$C + \Delta C = \frac{1}{2} \cdot \frac{R^2}{4d}.$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta C = \frac{1}{2} \cdot \frac{R^2}{4d} \left[\frac{\Delta d}{d} - \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^3 - + \cdots \right].$$

Unter Weglassung der Glieder höherer Ordnung erhält man daher für kleines $\frac{\Delta d}{d}$:

$$\Delta C = \frac{\Delta d}{2} \cdot \left(\frac{R}{2d}\right)^2 .$$

Der variable Kapazitätsbetrag ΔC kann somit nach Zickner beliebig klein gemacht werden, wenn man nur die Stufenhöhe Δd hinreichend klein wählt. Der Vorzug der Differentialkonstruktion gegenüber der sonst üblichen Bauart tritt um so mehr in die Erscheinung, je kleiner der zu bestreichende Kapazitätsbereich ΔC ist.

Für den vorliegenden Zweck sind zwei Differentialkondensatoren, deren Anfangskapazitäten 17,32 bzw. 15,59 cm betragen, derart gewählt, daß ΔC etwa 5 cm und 0,5 cm beträgt. Dementsprechend sind:

$$\left.\begin{aligned} R &= 4 \quad \text{cm} \\ d &= 0{,}28 \quad „ \\ \Delta d &= 0{,}2 \quad „ \end{aligned}\right\} \text{für } \Delta C \sim 5 \text{ cm}$$

und

$$\left.\begin{aligned} R &= 4 \quad \text{cm} \\ d &= 0{,}28 \quad „ \\ \Delta d &= 0{,}02 \quad „ \end{aligned}\right\} \text{für } \Delta C = 0{,}5 \text{ cm}.$$

Die während eines Versuches gemessene Kapazitätsänderung ΔC wird an einer objektiven Anordnung abgelesen, und zwar dadurch, daß von einem auf der drehbaren Achse des Differentialkondensators angebrachten kleinen Spiegel das Bild eines Glühfadens auf eine Mattglasskale geworfen wird. Hierdurch wird eine große Genauigkeit der Ablesung ermöglicht. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da die Messungen ja hauptsächlich auf der Feststellung des ΔC-Wertes beruhen. Diese beträgt in den vorliegenden Fällen höchstens mehrere zehntel Zentimeter; diesen Werten entsprechen absolute Längenänderungen von einigen μ.

Die Nullsstellung des Differentialkondensators wird jedesmal nach dem Ausschalten des Magnetfeldes kontrolliert. Dies ist bei der Magnetostriktion ohne weiteres möglich, da Remanenzerscheinungen bisher nicht beobachtet worden sind.

Die Kapazität C des Kondensators K wird aus seinen geometrischen Dimensionen unter Berücksichtigung der Kirchhoffschen Formel für die Randkorrektion berechnet.

Der Plattenabstand d wird durch Auflegen dreier planparalleler Glasplättchen bestimmt. Für die Messungen wird ein Abstand von 0,111 cm gewählt. Bereits bei diesem relativ großen Plattenabstand

reicht die Empfindlichkeit der Messung aus; denn unter diesen Voraussetzungen ist man in der Lage, das hundertstel μ noch sicher zu messen *.

Da nun die relative Kapazitätsänderung

$$\frac{\Delta C}{C} = -\frac{\Delta d}{d}$$

ist, kann hieraus in einfacher Weise die relative Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$ des zu untersuchenden Stabes berechnet werden, und zwar ist:

$$\frac{\Delta l}{l} = -\frac{d}{l} \cdot \frac{\Delta C}{C}.$$

Die Schwingungskreise und die dazu gehörenden Apparate sind durch Holzkästen, die auf der Innenseite mit Zinnfolie ausgeschlagen und geerdet sind, abgeschützt, um dadurch kapazitive Einflüsse von außen her fernzuhalten. Auf sehr gute Isolation und sehr gute Erdung ist dauernd zu achten, da nur in diesem Falle einwandfreie Messungen erzielt werden können.

Die Einstellung der Drehkondensatoren erfolgt aus etwa $2^1/_2$ m Entfernung. Sowohl für die Schwingungskreise, als auch für die Verstärkeranordnung sind die Telefunkenröhren RE 154 benutzt, die sich sehr gut bei diesen Versuchen bewährt haben. Sie müssen etwa 3 Stunden eingeschaltet sein, bis eine genügende Konstanz des Differenztones (aus H_1 und H_2) vorhanden ist.

Um einen einwandfreien Striktionseffekt zu erhalten, war es nötig, die verschiedenen hier auftretenden Fehlerquellen zu untersuchen. Auf diese hier einzugehen, würde zu weit führen, und muß deshalb auf die spezielle Arbeit (l. c.) verwiesen werden.

Die Meßergebnisse.

Auf Grund der oben beschriebenen Methode ist ein umfangreiches Material auf die Magnetostriktion hin untersucht worden. Es handelt sich hierbei zunächst um die drei ferromagnetischen Metalle: Eisen, von dem die verschiedenartigsten Proben vorhanden waren, Nickel und Kobalt, sowie um das diamagnetische Wismut. Sodann sind von den Legierungen eine große Reihe Eisen–Nickel-Legierungen, ferner Eisen–Silizium-, Eisen–Aluminium- und Eisen–Mangan-Legierungen — auch nach verschiedener

* Je kleiner der Plattenabstand ist, desto größer wird die Empfindlichkeit der Meßanordnung. Unterhalb 1 mm Plattenabstand ist die Empfindlichkeit bereits so groß, daß die Erschütterungen des Gebäudes sich dem Kondensator K mitteilen und somit im Telephon hörbar sind, was ein exaktes Messen unmöglich macht.

thermischer Behandlung — untersucht worden*. Auf die verschiedenen, hierbei auftretenden Fragen wird im folgenden erst bei der Besprechung des experimentellen Befundes eingegangen. Um das beobachtete Material physikalisch weiterhin zu charakterisieren, sind in den meisten Fällen noch andere magnetische Eigenschaften (siehe später), ebenso die elektrische Leitfähigkeit mit ihrem Temperaturkoeffizienten und die thermische Ausdehnung gemessen.

a) Metalle.

1. Eisen. Eisen ist bisher in den verschiedensten Zuständen auf seine Magnetostriktion untersucht worden, ohne jedoch den Einfluß des Reinheitsgrades festzustellen**. Bei all diesen Messungen hat sich ergeben, daß der in ein longitudinales Magnetfeld gebrachte Eisenstab oder -draht zunächst seine Länge vergrößert, die mit steigender Feldstärke bis zu etwa 60 Gauß zunimmt, dann wieder geringer wird und bei etwa 200 Gauß verschwindet. Bei weiter steigender Feldstärke tritt dann eine Verkürzung ein, die bis zu hohen Feldstärken immer weiter zunimmt und schließlich einem bestimmten Grenzwert zuzustreben scheint (vgl. Fig. 5).

Im vorliegenden Falle wurde zunächst ein Elektrolyteisenstab (V 160) — von der Firma Heraeus-Vakuumschmelze in Hanau —, dessen Länge 33 cm und dessen Durchmesser 6 mm betrug, auf seine Magnetostriktion untersucht. Dieser Stab war oberhalb 900° C geglüht und dann langsam abgekühlt. Die auf Grund der oben beschriebenen Versuchsanordnung erhaltenen relativen Längenänderungen $\frac{\Delta l}{l}$ in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke $\mathfrak{H}'$ sind in der Tabelle 1 zusammengestellt; die graphische Darstellung findet sich in Fig. 5, aus der man den bereits von anderen gefundenen und oben beschriebenen Verlauf ersieht. Hier liegt das Maximum der Ausdehnung bei etwa 50 Gauß und der Punkt,

---

* Die verschiedenen Eisen- und Nickelproben, sowie die Eisen—Nickel-Legierungen und sonstigen Eisenlegierungen sind von dem Leiter des magnetischen Laboratoriums der Reichsanstalt, Herrn Dr. Steinhaus, in dankenswerter Weise für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

** S. Bidwell, Phil. Trans. (A) **179**, 205, 1888; Proc. Roy. Soc. London **56**, 94, 1894; H. Nagaoka und K. Honda, Phil. Mag. (5) **46**, 261, 1898; **49**, 329, 1899; (6) **4**, 45 1902; S. R. Williams, Phys. Rev. **10**, 133, 1917; K. Honda und K. Kido, Science Rep. Tôhoku Univ. **4**, 21, 1915; **7**, 59, 1918; **9**, 221, 1920; P. McCorkle, Phys. Rev. **22**, 272, 1923; **25**, 541, 1925; L. W. Mc Keehan, **23**, 783, 1924; **26**, 274, 1925; H. Masumoto und S. Nara, Science Rep. Tôhoku Univ. **16**, 333, 1927.

Tabelle 1.
Die Magnetostriktion von Eisen verschiedenen Reinheitsgrades.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$		
	Elektrolyteisen	Eisen (99,7 %)	Eisen (98,6 %)
$5{,}6_4$	0	—	—
$11{,}2_8$	+ 0,58	+ 1,44	+ 1,44
$16{,}9_2$	2,80	—	—
$22{,}5_6$	3,87	3,66	3,50
$33{,}8_4$	4,36	4,94	4,73
$45{,}1_2$	4,40	5,31	5,14
$56{,}4_0$	4,36	5,18	5,18
$67{,}6_8$	—	4,94	4,98
$84{,}6_0$	3,58	—	—
$90{,}2_4$	—	4,40	4,90
112,8	2,88	3,91	4,69
141,0	2,14	3,29	4,40
169,2	1,36	2,67	4,03
191,8	0,70	—	—
225,6	0	1,36	3,09
282,0	— 1,32	0	2,18
310,2	— 1,89	—	—
338,4	—	— 1,19	1,44
372,2	—	—	0,82
406,1	—	—	0,21
439,9	—	—	— 0,37

bei dem die Striktionskurve die Nullachse durchschneidet — der sogenannte Villarische Punkt — bei etwa 225 Gauß.

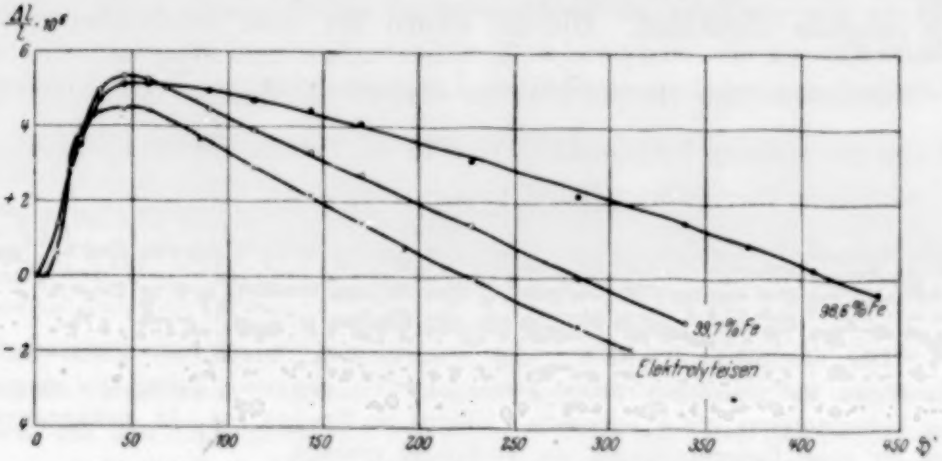
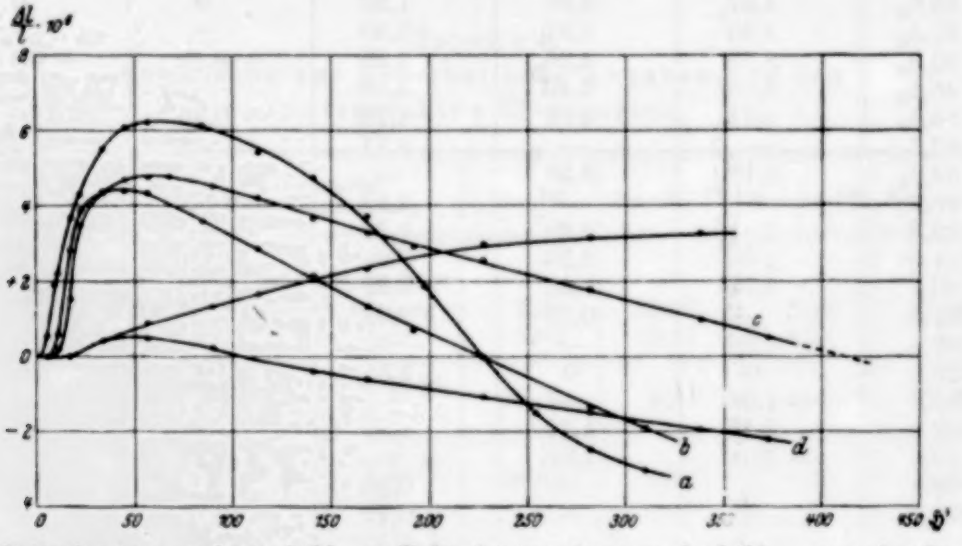


Fig. 5. Die Magnetostriktion von Eisen verschiedenen Reinheitsgrades.

Um ein Urteil zu haben, von welchen Faktoren die Gestalt dieser Eisenkurve (d. h. Lage und Höhe des Dilatationsmaximums, Lage des Villarischen Punktes) abhängig ist, wurde die Magnetostriktion einiger Eisenproben bestimmt, und zwar zunächst Eisen verschiedenen Reinheits-

grades. Untersucht wurden ein 99,7 und 98,6 %iges Eisen * in Stabform von 33 cm Länge und 6 mm Durchmesser, die von der Firma Fr. Krupp in Essen stammten. Die thermische Vorbehandlung dieser beiden Stäbe ist die gleiche wie die des Elektrolyteisens. Bei den Magnetostriktionskurven zeigte sich, daß sich das Maximum der Dilatation ein wenig nach größeren Feldstärken zu verschiebt; auch die Größe des Dilatationsmaximums nimmt im allgemeinen mit abnehmendem Reinheitsgrade zu (gleiche thermische Vorbehandlung ist vorausgesetzt). Ferner treten starke Verschiebungen des Villarischen Punktes ein; und zwar rückt dieser mit abnehmendem Reinheitsgrade schnell zu höheren Feldstärken



a Elektrolyteisen, rasch abgekühlt. *b* Elektrolyteisen, langsam abgekühlt. *c* weiches Eisen. *d* weicher Stahl. *e* Gußeisen.

Fig. 6. Die Magnetostriktion verschiedener Eisensorten.

hin. Selbstverständlich spricht hier auch die Art der Verunreinigung mit. Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 1; siehe auch Fig. 5.

Das Maximum der Dilatation in der Striktionskurve des Eisens ist nun nicht bloß von der Reinheit, sondern auch von der thermischen Vorbehandlung abhängig. Dies ist in der Fig. 6 ersichtlich, wo die Kurve *b* die Magnetostriktion des Elektrolyteisens wiedergibt das — wie in Fig. 5 — nach Glühung oberhalb 900° langsam abgekühlt ist. Wird nun nach Glühung oberlalb 900° rasch abgekühlt, so ergibt sich die Kurve *a*, deren Dilatationsmaximum größer ist. Der Villarische Punkt hat sich nicht verschoben; er ist scheinbar unabhängig von der thermischen Vorbehandlung. Die beobachteten Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

* Die chemische Zusammensetzung ist in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2.
Die Magnetostriktion verschiedener Eisensorten.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$				
	Elektrolyteisen		Weiches Eisen A V 1^h (V 154)	Weicher Stahl V 139^a	Gußeisen V 37
	schnell abgekühlt	langsam abgekühlt			
2,26	0	—	—	—	—
$5{,}6_4$	+ 0,51	0	—	—	—
$8{,}4_6$	1,90	—	—	—	—
$11{,}2_8$	$2{,}19_5$	+ 0,58	+ 0,21	—	—
$16{,}9_2$	$3{,}67_5$	2,80	1,52	0	0
$22{,}5_6$	4,30	3,87	3,50	—	—
$33{,}8_4$	5,52	4,36	4,32	+ 0,45	+ 0,41
$45{,}1_2$	6,09	4,40	4,69	—	—
$56{,}4_0$	6,21	4,36	4,73	0,45	0,90
$67{,}6_8$	—	—	4,77	—	—
$84{,}6_0$	6,12	3,58	—	—	—
$90{,}2_4$	—	—	4,52	0,21	1,32
112,8	5,41	2,88	4,20	—	1,65
141,0	4,74	2,14	3,66	— 0,41	2,02
169,2	3,72	1,36	3,29	— 0,62	2,34
191,8	—	0,70	2,92	—	—
197,4	1,88	—	—	—	—
225,6	0	0	2,55	— 1,03	2,96
253,8	— 1,52	—	—	—	—
282,0	— 2,48	— 1,32	1,77	— 1,48	3,17
310,2	— 3,04	— 1,89	—	—	—
338,4	—	—	0,99	— 1,97	3,29
372,2	—	—	0,49	— 2,18	—

Die beobachteten Magnetostriktionswerte $\frac{\Delta l}{l}$ sind in obigem in Abhängigkeit von der äußeren magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}'$ dargestellt, wie dies auch meistenteils in der Literatur angegeben ist. Nun ist für den Striktionseffekt nicht das äußere Feld, sondern der magnetische Zustand des zu untersuchenden Materials maßgebend. Deshalb sind die $\frac{\Delta l}{l}$-Werte — wie wir später bei der Besprechung der Eisen–Nickel-Legierungen sehen werden — in Abhängigkeit von der Magnetisierungsintensität dargestellt. Obwohl es zunächst den Anschein hat, daß hierdurch sich die Darstellungsweise vereinfacht, liegen auch dann noch die Verhältnisse recht unübersichtlich (vgl. Fig. 10, 11 und 22). Immerhin wird man als Notbehelf die Abhängigkeit der $\frac{\Delta l}{l}$-Werte vom äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}'$ wählen, solange die Werte der Magnetisierungsintensität nicht bekannt sind.

Im folgenden sind noch einige Eisensorten auf ihre Magnetostriktion hin untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 2 und Fig. 6 zusammengetragen sind. Soweit über die chemische Konstitution etwas bekannt war, ist sie in der Tabelle 3 angegeben. Die Materialien waren in Ellipsoidform (von denselben Dimensionen wie das Elektrolyteisen) vorhanden.

Die Striktionskurve des weichen Eisens (Kurve *c* in Fig. 6) — Ellipsoid A V 1^b (V 154) — hat einen ähnlichen Verlauf wie die des Elektrolyteisens; nur liegt der Villarische Punkt bei höheren Feldstärken, was auf die Verunreinigungen des Eisens (siehe Tabelle 3) hindeutet.

Tabelle 3.
Chemische und physikalische Angaben von den untersuchten Eisensorten.

Material	Chemische Zusammensetzung	$\sigma_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$ *	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$	$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
Elektrolyteisen: langsam abgekühlt	~ 0,01 % C, weitere Verunreinigungen noch geringer	9,91	10,09	5,48	12,05
rasch abgekühlt		9,84	10,17	5,51	—
Eisen (99,7 %)	0,15 % C, 0,08 % Si, 0,09 % Mn	12,05	8,30	6,44	12,37
Eisen (98,6 %)	0,25 % C, 1,03 % Si, 0,09 % Mn	24,46	4,09	2,15	12,22
Weiches Eisen A V 1^b (V 154)	0,04 % C, 0,055 % P, 0,029 % S, 0,45 Mn 0,146 Cu, Spur Al, Spur Si	13,48	7,42	4,14	—
Weicher Stahl V 139^a	—	23,08	4,33	2,98	—
Gußeisen V 37	—	102,8	0,973	$0{,}76_6$	—

Ferner ist die Striktionskurve von weichem Stahl (Kurve *d*) — V 139^a — angegeben, die nur wenig von dem Eisencharakter hat.

Die Kurve des Gußeisens — V 37 — hat bereits vollkommen die für Legierungen charakteristische Form angenommen.

Man sieht aus diesen wenigen Kurven bereits die starke Abhängigkeit der Form der Striktionskurven von dem jeweiligen Eisenmaterial.

Wie bereits erwähnt, sind zur Charakterisierung des untersuchten Materials der spezifische elektrische Widerstand σ bei 20^0C, dessen

* K bedeutet den reziproken Wert von σ, die elektrische Leitfähigkeit.

Temperaturkoffizient α zwischen 15 und 25° C, sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient β zwischen 20 und 100° C bestimmt. Die Zahlenwerte, die die verschiedenen Eisensorten betreffen, sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

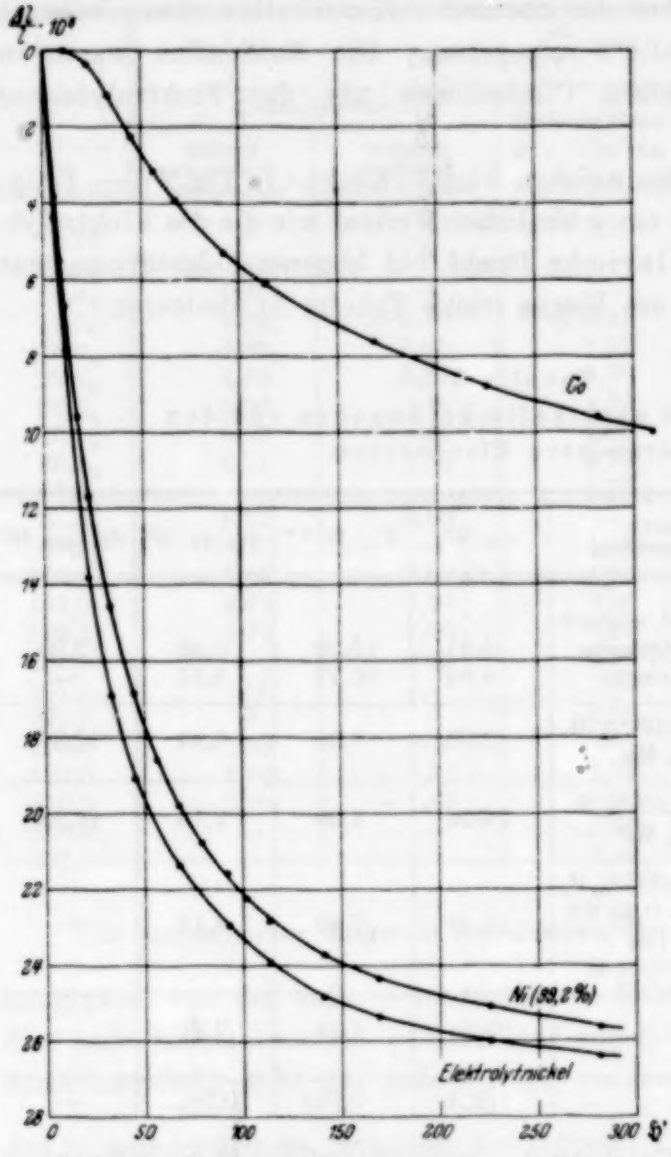


Fig. 7. Die Magnetostriktion von Nickel und Kobalt.

2. Nickel. Die Magnetostriktion des Nickels ist ebenso wie die des Eisens vielfach gemessen*. In allen Fällen hat sich ergeben, daß ein Nickelstab seine Länge verkürzt, sobald er in ein longitudinales Magnetfeld gebracht wird, und zwar anfänglich sehr stark; bei höheren Feldstärken wird die Zunahme der Kontraktion allmählich geringer, bis schließlich im Sättigungszustande ein Grenzwert erreicht ist (vgl. Fig. 7).

Im vorliegenden Falle sind drei verschiedene Nickelproben auf ihre Magnetostriktion untersucht. Die erste Probe war ein Ellipsoid (V 194) — Länge 33 cm und größter Durchmesser 6 mm, von der Firma Heraeus-Vakuumschmelze in Hanau —. Der Reingehalt an Nickel betrug 99,2 %, an Verunreinigung war 0,7 % Mangan enthalten. Den Verlauf der Magnetostriktion in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld ℌ' zeigt die Fig. 7.

* Hierfür gelten dieselben Literaturangaben wie für das Eisen (siehe S. 459).

Die anderen beiden Proben waren Elektrolytnickel (von den Vereinigten Deutschen Nickelwerken A.-G. in Schwerte a. d. Ruhr) mit den Bezeichnungen V 276 H und V 435 H. Sie sind noch verhältnismäßig stark an Kobalt verunreinigt. Diese beiden Proben Elektrolytnickel unterscheiden sich nur durch ihren Kohlenstoffgehalt, der im ersten Falle 0,01 % und im zweiten Falle 0.1 % beträgt. (Dieses $^1/_{10}$ % C ist absichtlich aus bestimmten Gründen zugefügt worden.) Die Analysen, wie sie in der Tabelle 5 wiedergegeben sind, sind im magnetischen Laboratorium der Reichsanstalt von Dr. Scharnow ausgeführt worden. Die Länge der beiden Elektrolytnickelstäbe betrug 20 cm Länge und ihr Durchmesser 3,5 mm; sie waren bei 600° C geglüht und dann schnell abgekühlt.

Tabelle 4.
Die Magnetostriktion verschiedener Nickelsorten.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$		
	Nickel (99,2 %) V 194	Elektrolytnickel mit 0,01 % C V 276 H	Elektrolytnickel mit 0,1 % C V 435 H
$5{,}6_4$	— 3,83	— 4,37	—
$8{,}4_6$	— 5,51	—	—
$11{,}2_8$	6,70	— 7,84	— 4,90
$16{,}9_2$	9,58	—	—
$22{,}5_6$	11,68	13,80	— 10,86
$33{,}8_4$	14,56	16,89	14,86
$45{,}1_2$	16,87	19,08	17,19
$56{,}4_0$	18,59	—	18,70
$67{,}6_8$	19,79	21,34	20,06
$78{,}9_6$	20,77	—	—
$90{,}2_4$	21,60	22,93	21,95
101,5	22,21	—	—
112,8	22,83	23,91	23,38
141,0	23,69	24,81	24,06
169,2	24,35	25,34	24,74
225,6	25,09	26,01	25,87
282,0	25,62	26,40	26,17
338,4	—	—	26,39

Tabelle 5.
Chemische und physikalische Angaben von den untersuchten Nickelsorten.

Bezeichnung	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten						$\sigma_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$	$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
	Ni	Mn	Cu	Fe	Co	C				
V 194	99,2	0,7	—	—	—	—	8,74	11,44	4,68	12,64
V 276 H	99,01	—	0,04	0,13	0,81	0,01	7,41	13,50	$5{,}49_5$	—
V 435 H	98,91	—	0,04	0,13	0,81	0,1	8,53	11,72	4,74	—

Was nun die Magnetostriktion anbetrifft, so zeigt das Elektrolytnickel (Reingehalt 99,01 %) mit 0,01 % Kohlenstoff eine größere Kontraktion als das manganhaltige Nickel. Von den beiden Elektrolytnickelproben hat die mit geringerem Kohlenstoffgehalt eine größere Magnetostriktion. Hieraus sowohl, wie auch aus anderen Gründen (siehe später) folgt, daß dem reinsten Nickel die größte Kontraktion im Magnetfeld zukommt.

Die beobachteten Striktionen der drei Proben sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Was beim Eisen über die Darstellung der Magnetostriktion in Abhängigkeit von dem äußeren Feld bzw. von der Magnetisierungsintensität gesagt ist, gilt in gleicher Weise für das Nickel (siehe Fig. 10 und 22).

In der Tabelle 5 ist außer der chemischen Zusammensetzung der elektrische Widerstand σ und sein Temperaturkoeffizient α, die elektrische Leitfähigkeit K, sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient angegeben. Man sieht hier, daß die Probe V 276 H entsprechend den größten Magnetostriktionswerten die größte elektrische Leitfähigkeit besitzt. Bemerkenswert sind die kleinen Werte des spezifischen Widerstandes der Nickelproben *.

3. Kobalt. Für die Messung der Magnetostriktion von Kobalt stand ein Stab von 30 cm Länge und 6 mm Durchmesser zur Verfügung, der von der Firma Friedr. Krupp in Essen in dankenswerter Weise geliefert war. Er war bei 800° C geglüht. Die bei Krupp ausgeführte chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Co	99,2 %
C	0,02 %
Si	0,03 %
Mn	0,26 %
Fe	0,47 %

Die beobachteten Magnetostriktionswerte sind in der Tabelle 6 zusammengestellt: die graphische Darstellung findet sich in Fig. 7. Hiernach tritt von den kleinsten bis zu den größten gemessenen Feldstärken (310 Gauß) eine Kontraktion auf, die bereits von Bidwell **, sowie von Nagaoka und Honda *** in derselben Weise, an geglühtem Kobalt gefunden worden ist. Dieselben Beobachter fanden an gegossenem Kobalt (l. c.) eine Magnetostriktionskurve, die gewissermaßen ein Spiegel-

* F. Ribbeck, ZS. f. Phys. **38**, 785, 1926; A. Schulze, Die elektrische Leitfähigkeit im Handbuch der Metallographie, S. 58 u. ff.

** S. Bidwell, Proc. Roy. Soc. London **56**, 94, 1894.

*** H. Nagaoka und K. Honda, Phil. Mag. (6) **4**, 45, 1902.

bild der Eisenkurve darstellt. Sie erhielten bei kleinen äußeren Magnetfeldern eine Kontraktion, deren größter Wert $\left(\frac{\Delta l}{l} \sim -8 \cdot 10^{-6}\right)$ bei etwa 150 Gauß lag. Bei 725 Gauß ist ein Villarischer Punkt vorhanden, oberhalb dessen bereits Dilatationseffekte auftreten.

Ob derselbe Verlauf auch bei geglühtem Kobalt in sehr hohen Magnetfeldern auftritt, kann man ohne weiteres nicht sagen. Immerhin

Tabelle 6.
Die Magnetostriktion von Kobalt.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
$11{,}2_8$	0	$90{,}2_4$	— 5,31
$22{,}5_6$	— 0,33	112,8	— 6,09
$33{,}8_4$	— 1,15	169,2	— 7,57
$45{,}1_2$	— 2,26	225,6	— 8,80
$56{,}4_0$	— 3,18	282,0	— 9,58
$67{,}6_8$	— 3,91	310,2	— 10,00

ist es merkwürdig, daß bei geglühten Kobalt-Nickel-Legierungen (siehe später) in ähnlicher Weise wie bei gegossenem Kobalt ein Minimum in der $\frac{\Delta l}{l}$-Kurve vorhanden ist, obwohl die eine Komponente, das Kobalt, den in Fig. 7 gekennzeichneten Verlauf hat.

An dem Kobaltstab* sind in derselben Weise wie beim Eisen und Nickel die elektrischen Werte σ, K, α, sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient β gemessen worden:

$$\sigma_{20} = 13{,}52 \cdot 10^{-6}$$
$$K_{20} = 7{,}40 \cdot 10^{4}$$
$$\alpha_{15-25^0} = 3{,}03 \cdot 10^{-3}$$
$$\beta_{20-100^0} = 12{,}55 \cdot 10^{-6}$$

4. Wismut. Wismut, das diamagnetisch ist, ändert bekanntlich in beträchtlichem Maße seinen elektrischen Widerstand, wenn es in ein Magnetfeld gebracht wird. Aus diesem Grunde erscheint es von vornherein nicht ausgeschlossen, daß ein Wismutstab auch seine Länge ändert, wenn er in ein longitudinales Magnetfeld gebracht wird. Da hierüber bisher nichts bekannt ist, so wurde zur Untersuchung dieser Frage ein Wismutstab von 30 cm Länge und 6 mm Durchmesser durch Schmelzen im Vakuum hergestellt. Hierzu diente ganz reines Wismut, das seinerzeit

* A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. 8, 365, 1927.

von Mylius und Groschuff* besonders gereinigt war. Sein spezifischer Widerstand bei 20° betrug:

$$\sigma_{20} = 120{,}1 \cdot 10^{-6}$$

und sein Temperaturkoeffizient zwischen 15 und 25° C:

$$\alpha = 3{,}96 \cdot 10^{-3}.$$

Bei diesen Versuchen stellte sich nun heraus, daß bei Wismut bis zu hohen magnetischen Feldstärken hinauf kein Magnetostriktionseffekt nachzuweisen ist. Dies ist zugleich ein Beweis dafür, daß die Magnetostriktion in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der magnetischen Widerstandsänderung steht (vgl. S. 452).

b) Legierungen.

1. Eisen–Nickel-Legierungen.

Die Messungen der Magnetostriktion an Eisen–Nickel-Legierungen haben in theoretischer, wie in praktischer Hinsicht eine gewisse Bedeutung gewonnen und sind daher in letzter Zeit häufig diskutiert worden.

Honda und Kido** haben die Eisen–Nickel-Legierungen über das ganze Konzentrationsgebiet für verschiedene äußere Magnetfelder untersucht. Da die hierfür verwendeten Materialien nicht rein waren, wurden neuerdings im Hondaschen Institut von Masumoto und Nara*** Magnetostriktionmessungen an gut definierten reinen Legierungen vorgenommen, die gerade nach Abschluß dieser Untersuchungen **** veröffentlicht wurden. Mc Keehan† hat vor allem die nickelreichen Legierungen, insbesondere des Permalloy, auf die Magnetostriktion hin untersucht und seine theoretischen Betrachtungen darangeknüpft.

Die reversiblen Eisen–Nickel-Legierungen besitzen nämlich — wie von Arnold und Elmen†† gefunden wurde — nach geeigneter thermischer Behandlung eine Anfangspermeabilität von ganz außergewöhnlicher Höhe. Diese beiden Forscher haben die günstigsten Verhältnisse durch langsames Abkühlen von 900° und darauffolgende rasche Abkühlung von 600° erzielt und erhalten für die 78 % Nickel enthaltende Legierung, die sie

---

* F. Mylius und E. Groschuff, ZS. f. anorg. Chem. **96**, 237, 1916.

** K. Honda und K. Kido, Science Rep. Tôhoku Univ. **9**, 221, 1920.

*** H. Masumoto und S. Nara, Science Rep. Tôhoku Univ. **16**, 333, 1927.

**** A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. **8**, 495, 1927.

† L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **23**, 703, 1924; **26**, 274, 1925; **28**, 158, 1926; L. W. Mc Keehan und P. P. Cioffi, ebenda **28**, 146, 1926.

†† H. D. Arnold und G. W. Elmen, Journ. Franklin Inst. **195**, 621, 1923; Electrician **90**, 669, 1923.

„Permalloy" nannten, den Maximalwert der Anfangspermeabilität μ_0 von nahezu 12000. Nach Versuchen in der Reichsanstalt* liefert das einfachere „Kurzverfahren" (etwa 10 Minuten langes Erhitzen auf ungefähr 930° C mit darauffolgendem raschen Abkühlen) ebenfalls die guten Ergebnisse. Gegen mechanische Eingriffe, wie Schmieden, Walzen, Recken usw., sind diese Legierungen leider außerordentlich empfindlich und verlieren dabei sofort ihre guten magnetischen Eigenschaften.

Sieht man sich nun die bisher vorhandenen Messungen der Magnetostriktion der Eisen–Nickel-Legierungen** an, so fällt auf, daß in dem Konzentrationsgebiet, in welchem die Anfangspermeabilität die außerordentlich hohen Werte hat, gerade die Magnetostriktion Null ist. Mc Keehan (l. c.) behauptet nun, daß wegen der großen Empfindlichkeit dieser Legierungen gegen mechanische Eingriffe die hohe Anfangspermeabilität in dem Verschwinden der Magnetostriktion ihre Erklärung findet. Die Magnetostriktionskurve (dargestellt in Abhängigkeit von der Konzentration) müßte mithin nach anderer thermischer Behandlung, nach welcher also die guten magnetischen Eigenschaften nicht vorhanden sind, einen anderen Verlauf haben. Diese Frage zu klären, stand neben einigen konstitutionellen Fragen zunächst im Vordergrund des Interesses.

Untersucht wurde zunächst die Magnetostriktion von Eisen–Nickel-Legierungen, die Zusätze von Mangan enthielten, über das ganze Konzentrationsgebiet. Später standen noch reine elektrolytische Eisen–Nickel-Legierungen zur Verfügung, deren Untersuchung zur Ergänzung und Vervollständigung des Gesamtbildes dienten.

α) Die Magnetostriktion der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen. Es wurden 15 Legierungen, die über das ganze Konzentrationsgebiet nahezu gleichmäßig verteilt waren, auf ihre Magnetostriktion hin untersucht. Sie waren in Stabform (33 cm Länge und 6 mm Durchmesser) von den Firmen Heraeus-Vakuumschmelze A.-G. in Hanau und Glockenstahlwerke Remscheid-Hasten hergestellt und hatten alle einen Zusatz von 1 bis 2 % Mangan, um sie besser mechanisch verarbeiten zu können. Die reinen Metalle waren nicht dieselben, aus denen die Legierungen zusammengeschmolzen waren, sondern das Eisen war Elektrolyteisen und das Nickel hatte einen Reingehalt von 99,2 %. Die chemische Zusammensetzung aller zur Untersuchung gelangten Stäbe ist in der Tabelle 7 angegeben.

* E. Gumlich, ZS. f. techn. Phys. **6**, 670, 1925; E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann und B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 83, 1928.

** Siehe die dritte bis fünfte Anmerkung der vorhergehenden Seite.

Tabelle 7.

Chemische Zusammensetzung der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen in Gewichtsprozenten.

Bezeichnung	Ni	Mn	C	Si	Bemerkungen
V 160	—	—	~ 0,01	—	Elektrolyteisen
V 233	$3{,}1_5$	0,38	—	0,02	Rest Eisen
V 221 (76 C) .	11,4	0,6	0,03	0,02	„ „
V 224	$21{,}0_2$	0,62	0,01 bis 0,02	0,02	„ „
V 234 (117 A) .	29,7	0,71	—	0,04	„ „
V 219 (74 C) .	31,3	0,78	0,02	0,02	„ „
V 220 C (75 C)	41,5	1,5	0,02	0,02	„ „
V 225 C (85 C)	50,6	1,04	0,01	0,01	„ „
V 226 C (87 C)	61,1	1,5	0,02	0,01	„ „
V 222 C (77 C)	69,5	1,74	0,01	0,02	„ „
V 238 C (123 C)	77	1,4	—	—	„ „
V 243 A (135 A)	$79{,}4_3$	1,68	0,01	0,05	„ „
V 223 A (79 A)	82,5	1,7	0,01 bis 0,02	0,01	„ „
V 235 A (2 A) .	89,6	1,5	—	Spur	„ „
V 194	99,2	0,7	—	—	—

Die gesamten Stäbe waren zunächst bis 930° erwärmt und dann nach dem „Kurzverfahren" rasch abgekühlt, so daß die Legierungen eine Anfangspermeabilität μ_0 besaßen, wie sie der Kurvenzug a in der Fig. 13 andeutet (vgl. auch Tabelle 11). Die Anfangspermeabilitäten sind in entgegenkommender Weise im magnetischen Laboratorium von Dr. A. Kussmann gemessen*, dem auch an dieser Stelle noch gedankt sei.

An den auf diese Weise thermisch vorbehandelten Eisen–Nickel-Legierungen wurde die Magnetostriktion $\Delta l/l$ bestimmt; die Meßergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, die graphische Darstellung (in der Abhängigkeit der Magnetostriktion vom äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$) findet sich in Fig. 8. Der Verlauf der $\Delta l/l$-Kurven ist im großen und ganzen dem der Magnetisierungsintensitätskurven ähnlich. Wenn das Material magnetisch gesättigt ist, tritt im allgemeinen auch keine weitere Striktion ein. Die Legierungen zeigen teils Verlängerungen, teils Verkürzungen im Magnetfeld.

Um sich ein anschauliches Bild von dem Verlauf der Magnetostriktion bei den verschiedenen Legierungen zu machen, sind die $\Delta l/l$-Werte in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration als Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes dargestellt (s. Fig. 9). Die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 9 angegeben.

* W. Steinhaus, ZS. f. techn. Phys. 7, 492, 1926.

Tabelle 8.

Die Magnetostriktion der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen.

$\mathfrak{H}$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$\mathfrak{H}$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
			1. Elektrolyteisen V 160; 0 % Nickel				
$2{,}2_6$	120	$0{,}069_2$	0_1	84,6	1359	0,783	+ 6,12
$5{,}6_4$	318	0,183	+ 0,51	112,8	1400	0,807	5,41
$8{,}4_6$	486	0,280	1,90	141,0	1428	0,823	4,74
$11{,}2_8$	637	0,367	$2{,}19_5$	169,2	1463	0,843	3,72
$16{,}9_2$	910	0,524	$3{,}67_5$	197,4	1492	0,860	1,88
$22{,}5_6$	1082	0,624	4,30	225,6	1518	0,875	0
$33{,}8_4$	1200	0,692	5,52	253,8	1538	0,886	− 1,52
$45{,}1_2$	1260	0,726	6,09	282,0	1552	0,895	− 2,48
$56{,}4_0$	1300	0,749	6,21	310,2	1572	0,906	− 3,04
			2. V 233: 3,15 % Nickel				
$5{,}6_4$	246	0,147	+ 0,68	$56{,}4_0$	1350	0,808	+ 13,11
$11{,}2_8$	545	0,326	2,58	$67{,}6_8$	1384	0,829	13,40
$16{,}9_2$	805	0,482	5,12	$90{,}2_4$	1533	0,858	13,53
$22{,}5_6$	1009	0,604	8,24	112,8	1470	0,880	13,53
$33{,}8_4$	1212	0,726	11,29	169,2	1546	0,926	13,53
$45{,}1_2$	1299	0,778	12,56	225,6	1592	0,953	13,53
			3. V 221: 11,4 % Nickel				
$11{,}2_8$	245	0,148	+ 0,89	$90{,}2_4$	1240	0,752	+ 13,99
$22{,}5_6$	506	0,307	2,20	101,5	1301	0,788	15,22
$33{,}8_4$	701	0,425	3,97	112,8	1356	0,822	16,33
$45{,}1_2$	858	0,520	6,76	141,0	1440	0,873	18,63
$56{,}4_0$	979	0,593	9,22	169,2	1504	0,912	20,60
$67{,}6_8$	1080	0,655	11,08	225,6	1578	0,956	23,77
$78{,}9_6$	1169	0,708	12,60	282,0	1619	0,981	26,49
			4. V 224: 21,02 % Nickel				
$11{,}2_8$	118	0,074	+ 0,46	$90{,}2_4$	1060	0,662	+ 13,90
$16{,}9_2$	229	0,143	0,80	101,5	1122	0,701	15,43
$22{,}5_6$	340	0,212	1,27	112,8	1178	0,736	16,91
$33{,}8_4$	530	0,331	2,58	141,0	1281	0,801	19,92
$45{,}1_2$	688	0,430	4,27	169,2	1360	0,850	22,47
$56{,}4_0$	802	0,501	6,52	225,6	1460	0,912	26,81
$67{,}6_8$	902	0,564	9,46	282,0	1519	0,949	30,87
$78{,}9_6$	990	0,619	12,01				

5. V 234: 29,7 % Nickel

Bei allen Feldstärken ist $\frac{\Delta l}{l} = 0$;

die Magnetisierungsintensität ist verschwindend klein.

6. V 219: 31,3 % Nickel

$5{,}6_4$	155	0,467	+ 0,40	$78{,}9_6$	315	0,949	+ 3,30
$11{,}2_8$	217	0,654	1,06	$90{,}2_4$	318	0,958	3,42
$22{,}5_6$	269	0,810	1,86	112,8	322	0,970	3,64
$33{,}8_4$	287	0,864	2,33	141,0	325	0,979	3,85
$45{,}1_2$	297	0,894	2,66	169,2	327_5	0,986	4,02
$56{,}4_0$	305	0,919	2,92	225,6	330	0,994	4,27
$67{,}6_8$	311	0,937	3,13	282,0	331	0,997	4,44

$\mathfrak{H}'$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$\mathfrak{H}'$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
			7. 36 *: 36 % Nickel				
$5{,}6_4$	310	0,297	+ 1,69	$67{,}6_8$	1035	0,990	+ 20,40
$11{,}2_8$	589	0,564	3,51	$90{,}2_4$	1042	0,997	21,39
$16{,}9_2$	760	0,727	5,71	112,8	1045	1,000	21,60
$22{,}5_6$	860	0,823	8,20	169,2	1045	1,000	21,80
$33{,}8_4$	960	0,919	12,85	225,6	1045	1,000	21,89
$45{,}1_2$	1008	0,965	16,41	282,0	1045	1,000	22,01
$56{,}4_0$	1022	0,978	19,13				
			8. V 220 C: 41,5 % Nickel				
$5{,}6_4$	368	0,319	+ 0,93	$67{,}6_8$	1150	0,997	+ 21,83
$11{,}2_8$	722	0,626	2,79	$78{,}9_6$	1151	0,998	22,57
$16{,}9_2$	922	0,800	5,54	$90{,}2_4$	1152	0,999	23,19
$22{,}5_6$	1019	0,884	11,00	112,8	1152	0,999	24,09
$28{,}2_0$	1068	0,926	14,24	141,0	1153	1,000	25,17
$33{,}8_4$	1100	0,954	16,36	169,2	1153	1,000	25,87
$45{,}1_2$	1130	0,980	19,30	225,6	1153	1,000	26,57
$56{,}4_0$	1142	0,990	20,82	282,0	1153	1,000	26,73
			9. V 225 C: 50,6 % Nickel				
$5{,}6_4$	369	0,302	+ 1,48	$78{,}9_6$	1219	0,998	+ 24,59
$11{,}2_8$	705	0,577	5,08	$90{,}2_4$	1220	0,998	25,02
$14{,}6_6$	853	0,698	7,60	112,8	1220	0,998	25,64
$16{,}9_2$	930	0,761	10,44	135,4	1222	1,000	25,99
$22{,}5_6$	1048	0,858	14,64	157,9	1222	1,000	26,18
$33{,}8_4$	1151	0,942	19,80	180,5	1222	1,000	26,34
$45{,}1_2$	1189	0,973	21,95	225,6	1222	1,000	26,38
$56{,}4_0$	1207	0,988	23,50	282,0	1222	1,000	26,42
$67{,}6_8$	1213	0,993	24,09				
			10. V 226 C: 61,1 % Nickel				
$5{,}6_4$	366	0,324	+ 3,00	$56{,}4_0$	1119	0,991	+ 19,88
$11{,}2_8$	699	0,619	6,58	$67{,}6_8$	1122	0,994	20,55
$16{,}9_2$	930	0,824	11,00	$90{,}2_4$	1129	1,000	21,47
$22{,}5_6$	1028	0,911	14,80	112,8	1129	1,000	22,15
$28{,}2_0$	1069	0,947	16,68	169,2	1129	1,000	23,15
$33{,}8_4$	1091	0,966	17,84	225,6	1129	1,000	23,59
$45{,}1_2$	1111	0,984	19,04	282,0	1129	1,000	23,75
			11. V 222 C: 69,5 % Nickel				
$5{,}6_4$	372	0,373	+ 2,70	$56{,}4_0$	991	0,994	+ 14,24
$11{,}2_8$	711	0,713	6,03	$67{,}6_8$	993	0,996	14,60
$16{,}9_2$	893	0,896	9,37	$90{,}2_4$	993	0,996	15,07
$22{,}5_6$	941	0,944	11,38	112,8	993	0,996	15,58
$33{,}8_4$	979	0,982	13,00	169,2	995	0,998	15,88
$45{,}1_2$	989	0,992	13,77	225,6	997	1,000	15,96

* Über die chemische Zusammensetzung des Stabes 36 ist nichts Näheres bekannt.

$\mathfrak{H}'$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$\mathfrak{H}'$	J	$\frac{J}{J_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
			12. V 238 C: 77,0 % Nickel				
$5{,}6_4$	378	0,420	+ 1,40	$45{,}1_2$	898	0,998	+ 5,80
$11{,}2_8$	700	0,778	3,26	$56{,}4_0$	898	0,998	5,84
$16{,}9_2$	829	0,921	4,96	84,6	899	0,999	5,96
$22{,}5_6$	862	0,958	5,40	112,8	900	1,000	6,00
$28{,}2_0$	880	0,978	5,60	169,2	900	1,000	6,00
$33{,}8_4$	889	0,988	5,68	225,6	900	1,000	6,00
			13. V 243 A: $79{,}4_3$ % Nickel				
$5{,}6_4$	381	0,439	+ 0,52	$45{,}1_2$	864	0,995	+ 2,72
$11{,}2_8$	712	0,820	1,40	$56{,}4_0$	866	0,997	2,72
$16{,}9_2$	807	0,930	2,00	$67{,}6_8$	868	1,000	2,72
$22{,}5_6$	838	0,965	2,40	112,8	868	1,000	2,72
$28{,}2_0$	850	0,979	2,64	169,2	868	1,000	2,72
$33{,}8_4$	860	0,991	2.72	282,0	868	1,000	2,72
			14. V 223 A: 82,5 % Nickel				
$2{,}8_3$	186	0,230	− 0.20	$56{,}4_0$	809	0,999	− 3,13
$5{,}6_4$	377	0,465	0,59	84,6	810	1,000	3,13
$11{,}2_8$	670	0,827	3,05	112,8	810	1,000	3,13
$16{,}9_2$	750	0,926	3,05	169,2	810	1,000	3,13
$22{,}5_6$	780	0,963	3,13	225,6	810	1,000	3,13
$33{,}8_4$	801	0,989	3,13	282,0	810	1,000	3,13
			15. V 235 A: 89,6 % Nickel				
$5{,}6_4$	338	0,491	− 1,60	$45{,}1_2$	682	0,991	− 12,60
$8{,}4_6$	469	0,682	3,84	$56{,}4_0$	682	0,991	12,68
$11{,}2_8$	543	0,789	6,48	84,6	687	0,999	12,64
$16{,}9_2$	616	0,895	10,20	112,8	688	1,000	12,68
$22{,}5_6$	643	0,934	11,40	169,2	688	1,000	12,64
$28{,}2_0$	660	0,959	11,96	225,6	688	1,000	12,64
$33{,}8_4$	671	0,975	12,36				
			16. V 194: 99,2 % Nickel				
$5{,}6_4$	170	0,317	− 3,83	$78{,}9_6$	466	0,869	− 20,77
$8{,}4_6$	248	0,463	5,51	$90{,}2_4$	471	0,879	21,60
$11{,}2_8$	315	0,588	6,70	101,5	474	0,884	22,21
16.9_2	375	0,700	9,58	112,8	478	0,892	22,83
$22{,}5_6$	400	0,746	11,68	141,0	485	0,905	23,69
$33{,}8_4$	427	0,797	14,56	169,2	489	0,912	24,35
$45{,}1_2$	441	0,823	16,87	225,6	495	0,924	25,09
$56{,}4_0$	453	0,845	18,59	282,0	498	0,929	25,62
$67{,}6_8$	462	0,862	19,79				

Wie man sieht, haben die Magnetostriktionskurven zwei Maxima, die durch eine scharfe Spitze bei der Konzentration von nahezu 30 % Nickel getrennt sind. Dieses ist die bei Zimmertemperatur unmagnetische Legierung, die auch bei anderen physikalischen Eigenschaften (vgl. Fig. 15),

z. B. der thermischen Ausdehnung *, eine besondere Stellung einnimmt. Sowohl von der Seite des reinen Eisens, als auch von der des reinen

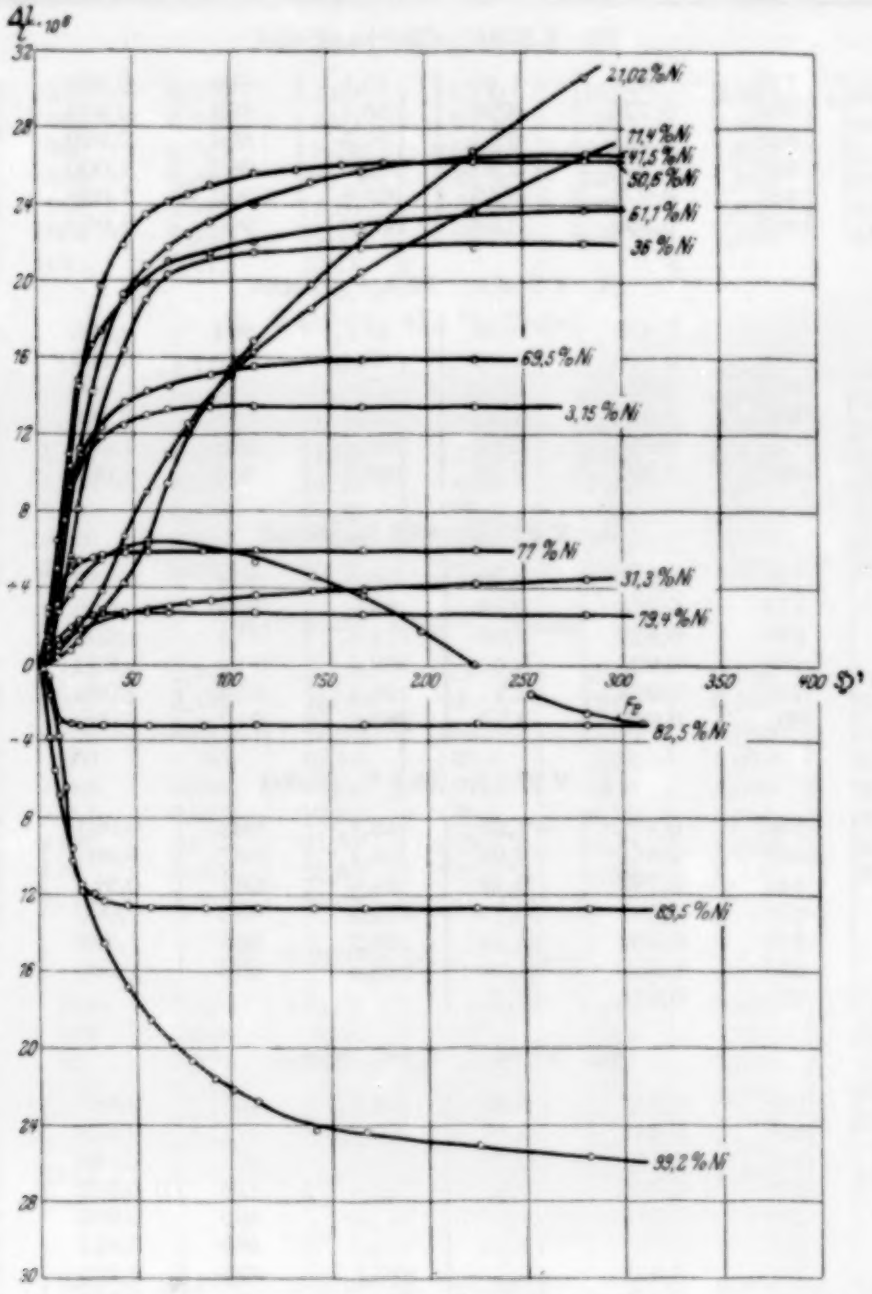


Fig. 8. Die Magnetostriktion der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

Nickels steigen die Magnetostriktionskurven steil an. Dies ist scheinbar immer der Fall, wenn Mischkristallbildung vorhanden.

* A. Schulze, Phys. ZS. **28**, 669, 1927.

Tabelle 9. Die Magnetostriktion der manganhaltigen Eisen-Nickel-Legierungen für einige bestimmte äußere magnetische Feldstärken.

Gewichtsprozente Nickel	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$					
	$\mathfrak{H}' = 5$	$\mathfrak{H}' = 10$	$\mathfrak{H}' = 25$	$\mathfrak{H}' = 50$	$\mathfrak{H}' = 150$	$\mathfrak{H}' = 250$
0	+ 0,30	+ 2,05	+ 4,63	+ 6,12	+ 4,38	− 1,28
$3,1_5$	0,50	2,15	9,20	12,81	13,53	+ 13,53
11,4	0,32	0,78	2,54	7,89	19,30	24,98
$21,0_2$	0,15	0,40	1,47	5,11	20,78	28,62
29,7	0	0	0	0	0	0
31,3	0,30	0,93	1,97	2,76	3,91	4,36
(36)	(1,50)	(3,10)	(10,00)	(17,60)	(21,75)	(21,98)
41,5	0,77	2,25	12,50	20,03	25,46	26,70
50,6	1,16	4,30	15,87	22,57	26,10	26,40
61,1	2,63	5,75	15,72	19,25	22,90	23,67
69,5	2,20	5,95	11,85	13,96	15,86	16,00
77,0	1,15	2,82	5,48	5,82	6,00	6,00
79,4	0,38	1,25	2,51	2,72	2,72	2,72
82,5	− 0,46	− 2,95	− 3,13	− 3,13	− 3,13	− 3,13
89,5	− 1,20	− 5,26	− 11,71	− 12,63	− 12,66	− 12,66
99,2	− 3,50	− 6,07	− 12,38	− 17,62	− 23,93	− 25,38

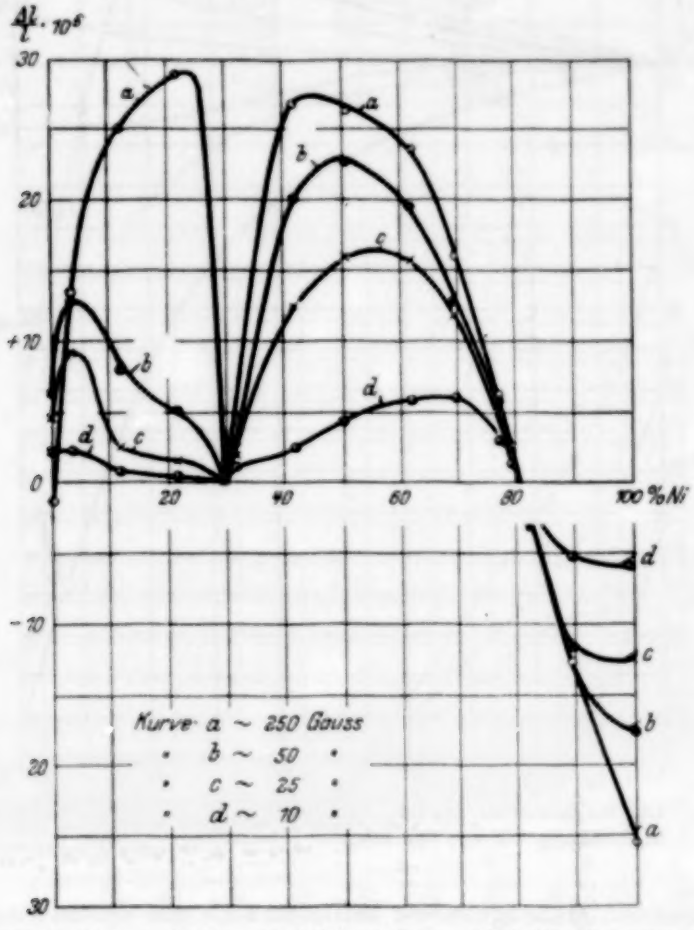


Fig. 9. Die Magnetostriktion der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleicher äußerer Feldstärke.)

Bei 81 % Nickel liegt ein gemeinsamer Schnittpunkt aller Kurven, wo zugleich die Magnetostriktion Null ist.

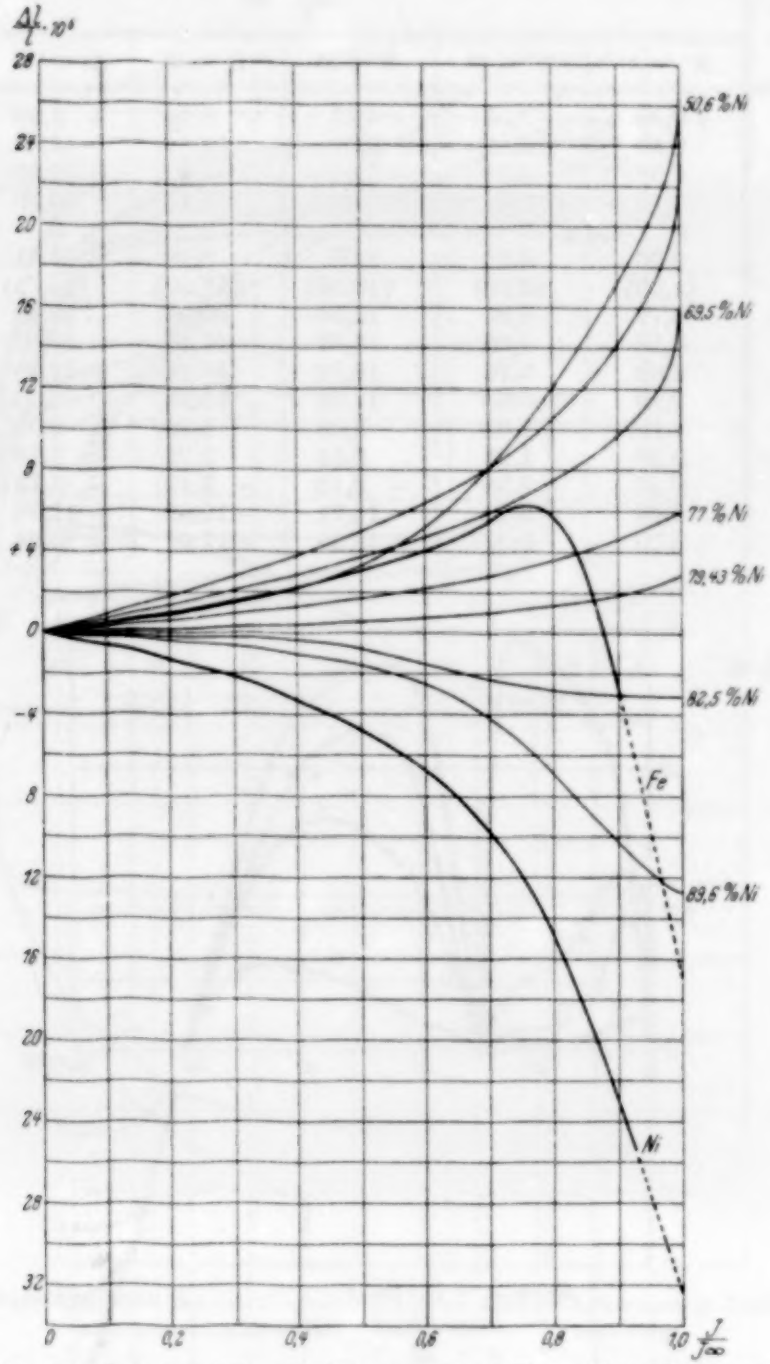


Fig. 10. Die Magnetostriktion der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der relativen Magnetisierungsintensität.

Die gesamten Meßergebnisse befinden sich mit denen von Masumoto und Nara (l. c.) in guter Übereinstimmung.

Tabelle 10.

Die Magnetostriktion der manganhaltigen Eisen—Nickel-Legierungen für verschiedene Magnetisierungs-Intensitätsverhältnisse $\frac{J}{J_\infty}$.

Gewichtsprozente Nickel	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$		
	$\frac{J}{J_\infty} = 0{,}3$	$\frac{J}{J_\infty} = 0{,}6$	$\frac{J}{J_\infty} = 0{,}9$
0	+ 1,50	+ 4,38	− 2,80
$3{,}1_5$	2,22	8,03	+ 13,53
11,4	1,98	9,40	20,00
$21{,}0_2$	2,20	11,18	25,96
29,7	0	0	0
31,3	0,22	0,79	2,70
41,5	0,85	2,58	12,10
50,6	1,46	5,37	17,20
61,1	2,72	6,33	14,33
69,5	2,15	4,80	9,45
77,0	0,99	2,23	4,48
$79{,}4_3$	0,37	0,83	1,83
82,5	− 0,28	− 1,14	− 3,02
89,6	− 0,46	− 3,03	− 10,33
99,2	− 2,62	− 6,58	− 23,45

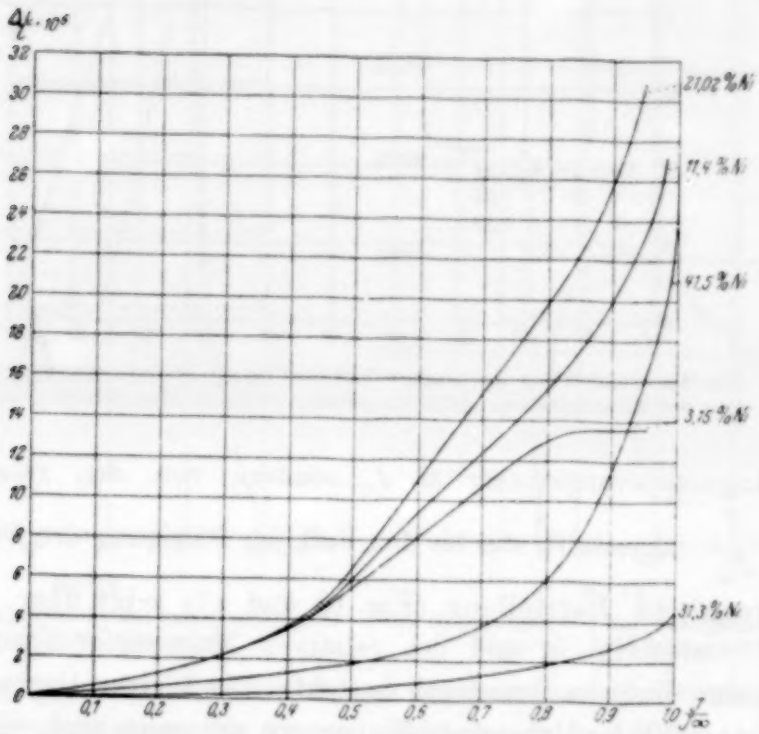


Fig. 11. Die Magnetostriktion der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der relativen Magnetisierungsintensität.

Nach dem bereits Erörterten lag es nahe, die Magnetostriktion mit der Magnetisierungsintensität J in Beziehung zu setzen. Dieselben sind auch für alle untersuchten Stäbe in dankenswerter Weise im magnetischen Laboratorium gemessen und in der Tabelle 8 angegeben. Um bei der graphischen Darstellung alles auf einen einheitlichen Maßstab zu bringen, sind die $\Delta l/l$-Werte nicht in Abhängigkeit von den absoluten Werten

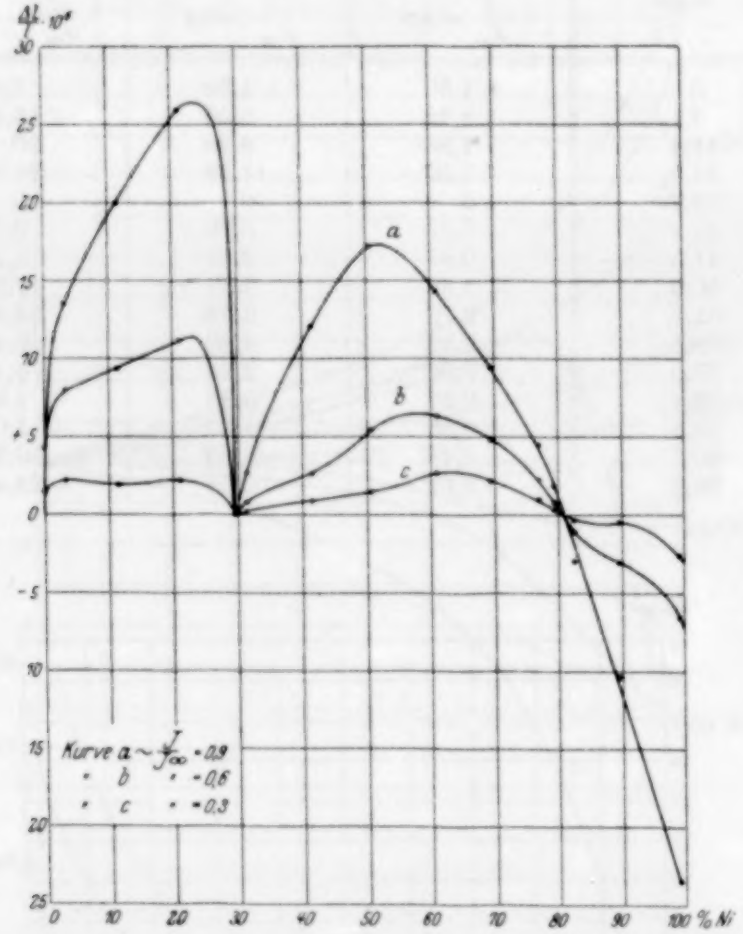


Fig. 12. Die Magnetostriktion der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleicher relativer Magnetisirungsintensität.)

der Magnetisierungsintensität J, sondern von den relativen Werten $J' = \frac{J}{J_\infty}$ dargestellt, die für den Fall der Sättigung den Wert 1 besitzen. Die graphische Darstellung (Fig. 10 und 11) zeigt aber, daß zwischen der Magnetostriktion und der relativen Magnetisierungsintensität auch noch keine einfache Beziehung besteht. Die kleinen Unregelmäßigkeiten, die in dem Verlauf einzelner Kurven zu erkennen sind, sind — wie der spätere Vergleich mit den elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen

Tabelle 11.
Sättigungswerte und Anfangspermeabilitäten der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen.

Gewichtsprozente Nickel	$4\pi J_\infty$	Anfangspermeabilität μ_0	
	im schnell abgekühlten Zustand	im schnell abgekühlten Zustand	im langsam abgekühlten Zustand
0	21 620	330	—
$3{,}1_5$	20 985	360	—
11,4	20 734	126	—
$21{,}0_2$	20 106	94	—
29,7	fast 0	9	—
31,3	4 172	630	—
41,5	14 489	2870	—
50,6	15 356	2800	3020
61,1	14 187	3700	—
69,5	12 529	5650	—
77,0	11 310	7600	2350
$79{,}4_3$	10 908	8190	3400
82,5	10 179	4850	—
89,6	8 646	1600	1760
99,2	6 736	175	—

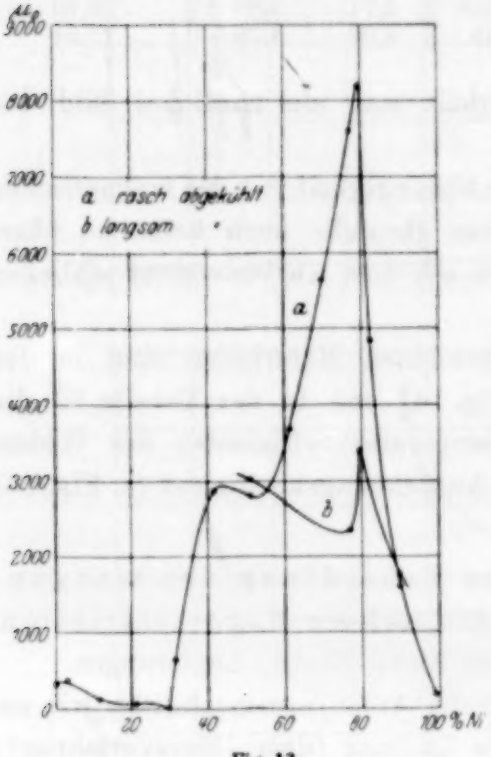


Fig. 13.
Die Anfangspermeabilität der (manganhaltigen) Eisen–Nickel-Legierungen.

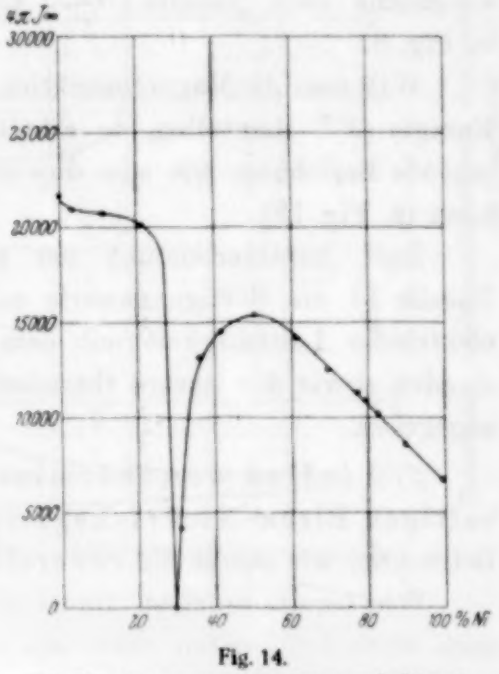


Fig. 14.
Die Sättigungswerte der (manganhaltigen) Eisen–Nickel-Legierungen.

(s. Fig. 22) zeigt — auf die Zusätze von Mangan zurückzuführen. Trägt man die Magnetostriktion (als Kurven gleicher relativer Magnetisierungsintensität) in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration auf (s. Fig. 12) —

Tabelle 12.

Spezifischer Widerstand nebst Temperaturkoeffizient und elektrische Leitfähigkeit, sowie thermischer Ausdehnungskoeffizient der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen.

Gewichtsprozente Nickel	$\sigma_{20} \cdot 10^6$		$K_{20} \cdot 10^{-4}$		$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$		$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
	langsam von 930° C abgekühlt	schnell abgekühlt	langsam von 930° C abgekühlt	schnell abgekühlt	langsam von 930° C abgekühlt	schnell abgekühlt	langsam von 930° C abgekühlt
0	9,91	9,84	10,09	10,17	5,48	5,51	12,05
$3,1_5$	19,62	—	5,097	—	2,88	—	12,08
11,4	31,41	—	3,184	—	1,92	—	11,61
21,02	$33,3_4$	—	2,999	—	2,05	—	9,88
29,7	81,20	81,36	1,232	1,229	0,845	0,849	15,45
31,3	83,29	83,45	1,201	1,198	0,787	0,801	10,82
41,5	67,14	67,69	1,489	1,477	2,28	2,31	4,91
50,6	43,43	44,10	2,303	2,267	3,25	3,24	10,08
61,1	32,62	34,04	3,066	2,938	3,29	3,21	11,49
69,5	22,39	24,28	4,466	4,118	3,80	3,73	12,20
77	18,54	19,81	5,394	5,047	3,96	3,84	12,38
$79,4_3$	17,95	19,08	5,570	5,241	4,04	3,88	12,45
82,5	16,60	17,24	6,025	5,800	4,02	3,97	12,64
89,6	15,13	15,34	6,609	6,518	3,71	3,60	12,70
99,2	$8,74_0$	$8,03_1$	11,44	12,45	4,68	4,78	12,64

vergleiche auch Tabelle 10 —, so erhält man ein ähnliches Bild wie in Fig. 9.

Will man die Magnetostriktion in Abhängigkeit von der magnetischen Energie (J'^2) darstellen, so erhält man ebenfalls noch keine zu übersehende Beziehung, wie man dies schon aus dem Kurvenverlauf schließen kann (s. Fig. 13).

Zur Charakterisierung der untersuchten Materialien sind in der Tabelle 11 die Sättigungswerte (s. Fig. 14) und in der Tabelle 12 die elektrische Leitfähigkeit mit dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, sowie der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (s. Fig. 15) angegeben.

β) Einfluß der thermischen Behandlung der manganhaltigen Eisen–Nickel-Legierungen auf die Magnetostriktion. Betrachten wir zuerst die reversiblen Eisen–Nickel-Legierungen.

Wie bereits erörtert, findet die hohe Anfangspermeabilität, wie sie nach einer bestimmten thermischen Behandlung (dem „Kurzverfahren") hervorgerufen ist, nach der McKeehanschen Theorie* ihre Erklärung in dem Verschwinden der Magnetostriktion. Wenn diese Legierungen also eine derartige thermische Behandlung durchmachen, daß sie die guten

* L. W. McKeehan, Phys. Rev. **26**, 274, 1925.

magnetischen Eigenschaften verlieren, so müßte die Magnetostriktion einen bestimmten positiven oder negativen Wert annehmen, falls die

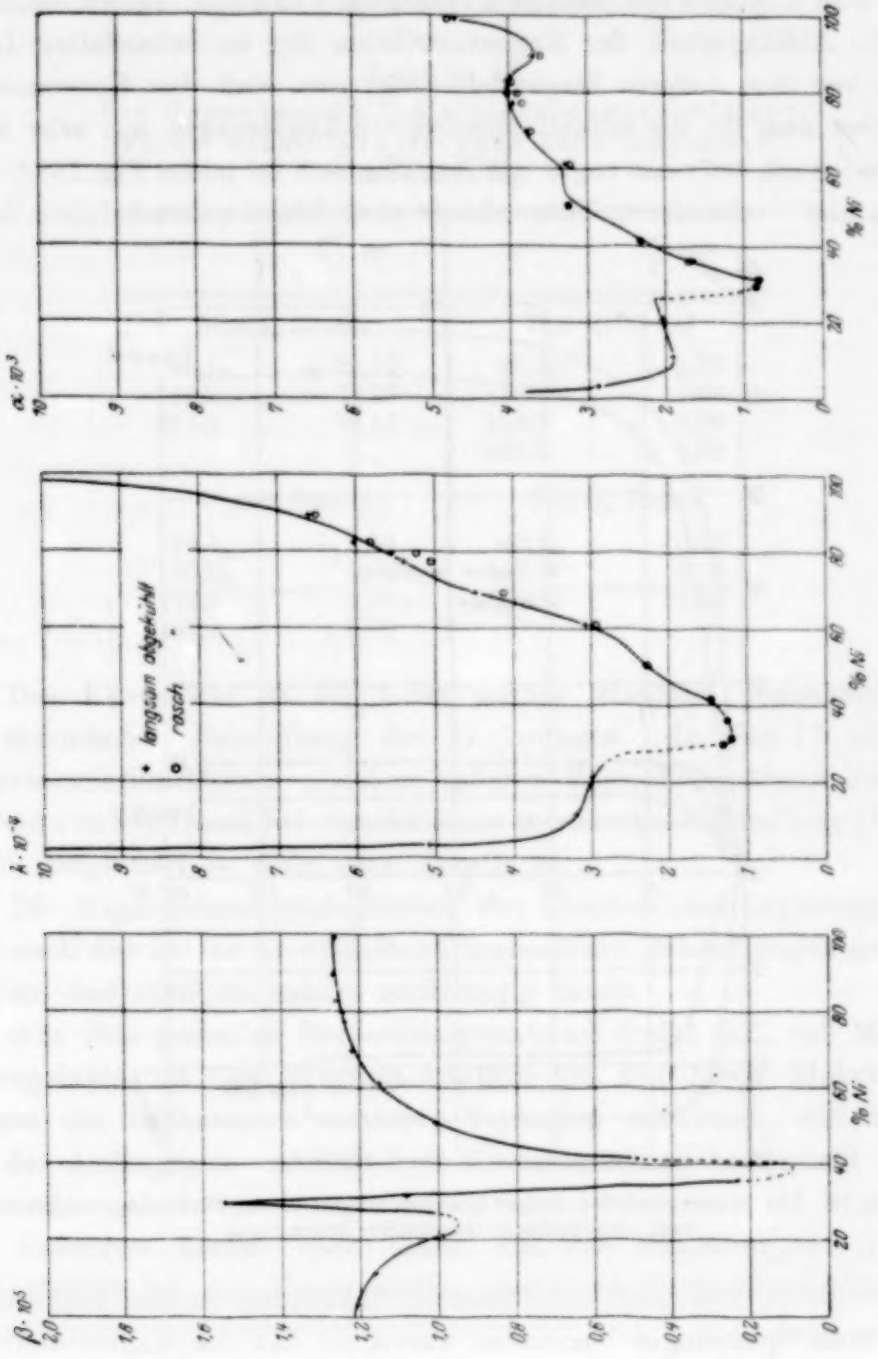


Fig. 15.
Thermischer Ausdehnungskoeffizient, elektrische Leitfähigkeit und Widerstandstemperaturkoeffizient der (manganhaltigen) Eisen—Nickel-Legierungen.

McKeehansche Theorie richtig ist. Es müßten sich infolgedessen auch die Kurven, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind, verschieben.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden vier Legierungen (mit 50,6 %; 77,0 %; 79,4 %; 89,6 % Ni) einer anderen thermischen Behand-

lung unterworfen, d. h. sie wurden nach einer Erhitzung auf 930° langsam abgekühlt. Dadurch erhielten sie eine Anfangspermeabilität, wie es die Kurve *b* in Fig. 13 (vgl. Tabelle 11) angibt.

Die Abhängigkeit der Magnetostriktion der so behandelten Legierungen von dem äußeren Magnetfeld zeigt nun, daß der Kurvenverlauf gegenüber dem für die schnell abgekühlten Legierungen nur sehr wenig verschieden ist, teilweise sogar mit ihm identisch ist (siehe Fig. 16)*. Die kleinen hier vorhandenen Unterschiede sind höchstwahrscheinlich darauf

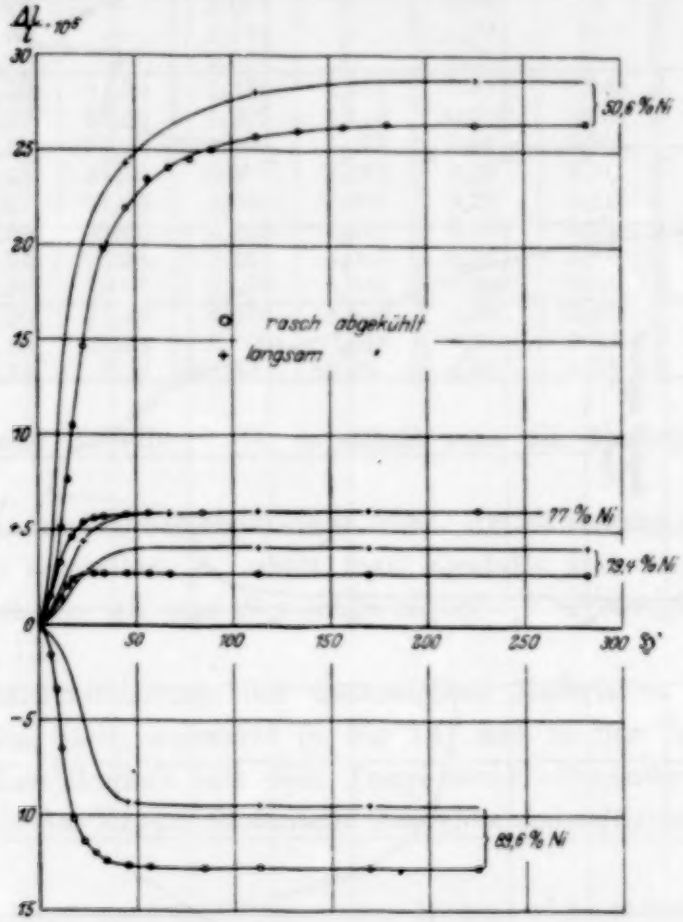


Fig. 16. Die Magnetostriktion einiger (manganhaltiger) Eisen—Nickel-Legierungen nach verschiedener thermischer Behandlung.

zurückzuführen, daß nach der schnellen Abkühlung in den Legierungsstäben noch Spannungen vorhanden waren, so daß die Magnetostriktion sich nicht voll auswirken konnte. Daraus folgt, daß die Magnetostriktion der Eisen-Nickel-Legierungen (im reversiblen Ge-

* Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Die entsprechenden Werte (nach rascher Abkühlung) finden sich in der Tabelle 8.

biet) unabhängig von der thermischen Vorbehandlung ist, und mithin die hohe Anfangspermeabilität des Permalloy in keinem direkten Zusammenhang mit der Magnetostriktion steht.

Tabelle 13.

Die Magnetostriktion einiger manganhaltiger Eisen-Nickel-Legierungen nach langsamer Abkühlung.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$
50,6 % Nickel		79,4 % Nickel	
$45{,}1_2$	+ 24,27	$22{,}5_6$	+ 2,72
112,8	27,99	112,8	4,08
225,6	28,67	169,2	4,08
		282,0	4,08
77,0 % Nickel		89,6 % Nickel	
$22{,}5_6$	+ 4,94	$45{,}1_2$	− 9,28
$67{,}6_8$	5,84	112,8	9,44
112,8	5,96	169,2	9,40
169,2	5,96		

Das Kurvenbild in Fig. 9 ist mithin ebenfalls unabhängig von der thermischen Behandlung der Legierungen. In Fig. 17 sind die Magnetostriktionskurven gleichen äußeren Magnetfeldes (und zwar für ein Feld von 250 Gauß) bei verschiedener thermischer Behandlung (Kurve *a* und *b*) dargestellt — siehe auch Tabelle 17.

Die Magnetisierungsintensitäten der Eisen–Nickel-Legierungen, die auch nach den beiden verschiedenen thermischen Behandlungen gemessen wurden, sind ebenfalls nahezu unabhängig davon.

Aus dem gesamten Beobachtungsmaterial ergibt sich, daß **Magnetisierungsintensität und Magnetostriktion bei den Eisen–Nickel-Legierungen ein vollkommen analoges Verhalten aufweisen, daß dagegen mit der Anfangspermeabilität kein Zusammenhang festgestellt werden konnte *.**

Außerdem kommt noch hinzu, daß das Maximum der Anfangspermeabilität bei der Konzentration von etwa 79 % Ni und das Verschwinden der Magnetostriktion bei 81 % Ni liegt, mithin das Zusammentreffen beider Erscheinungen keineswegs genau ist. Man sieht also aus all dem, daß die Mc Keehansche Theorie nicht ausreicht, um diese Erscheinungen zu erklären.

* Dies gilt wenigstens für die bisher nur untersuchten höheren Induktionen.

Es fragt sich nun, wie die hohe Anfangspermeabilität zu erklären ist. Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow (l. c.) diskutieren die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Verbindung $FeNi_3$ oder $FeNi_4$, die nur bei hohen Temperaturen existenzfähig ist. Wäre eine solche Verbindung vorhanden, so müßte sie sich in den Magnetostriktionskurven — dargestellt als Funktion der Ni-Konzentration (Fig. 9) — nach rascher Abkühlung bemerkbar machen. Es müßte entweder eine Ausbauchung oder eine Spitze vorhanden sein, wie dies z. B. bei den Kobalt-Legierungen der Fall ist, wo das Vorhandensein mehrerer Verbindungen erwiesen ist*. Wie wir aber bei den Eisen–Nickel-Legierungen gesehen haben, ist von all dem keine Rede.

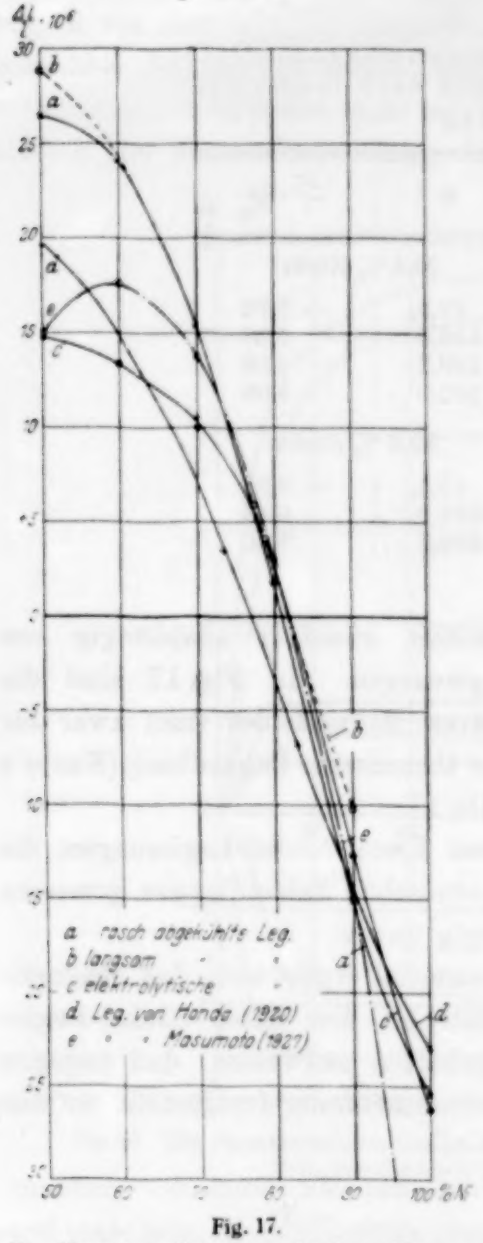


Fig. 17.
Die Magnetostriktion verschiedener Eisen–Nickel-Legierungen bei einer äußeren Feldstärke von 250 Gauß.

Ferner müßte das Auftreten einer Verbindung in den Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zum Ausdruck kommen. Wie aus der Fig. 15 (siehe auch Tabelle 12) zu ersehen ist, findet bei rascher Abkühlung lediglich eine Parallelverschiebung der Kurven statt, aber nicht eine Ausbauchung. Sogar nach Abschrecken von 930° trat nicht einmal eine Änderung der Kurvenform auf.

Da mithin in keinem Falle Unstetigkeiten in den Kurven nachzuweisen waren, müßte die Theorie von dem Vorhandensein einer nur in hohen Temperaturen existenzfähigen Verbindung fallen gelassen werden; ein Schluß, zu dem bereits Gumlich,

* A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. **8**, 423 und 495, 1927; Phys. ZS. **28**, 669, 1927.

Steinhaus, Kussmann und Scharnow auf Grund dieser und auch anderer Untersuchungen gekommen waren.

Es folgt ferner, daß der Schnittpunkt der Magnetostriktionskurve mit der Nullachse kein ausgezeichneter Punkt auf der Kurve ist, sondern daß er lediglich durch das magnetostriktive Verhalten des Nickels bedingt ist.

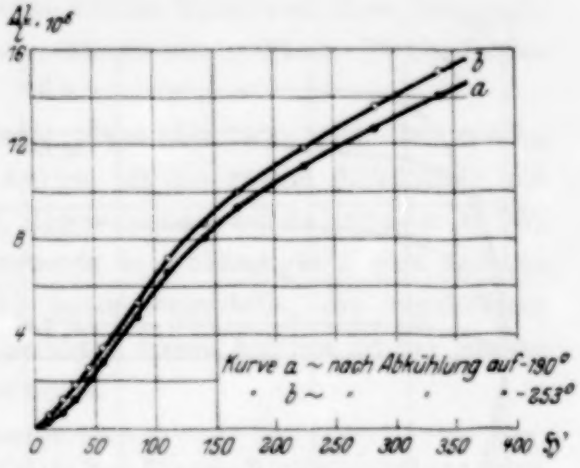


Fig. 18.
Die Magnetostriktion der Eisen—Nickel-Legierung mit 29,7 % Ni nach verschiedener thermischer Behandlung.

Was nun die Abhängigkeit der Magnetostriktion der irreversiblen Eisen–Nickel-Legierungen von der thermischen Behandlung anbetrifft, so ist vor allem die 29,7 % Nickel enthaltende Legierung von Interesse. Wie wir gesehen haben (Tabelle 8), ist sie nach dem Glühen bei 930° C bei Zimmertemperatur unmagnetisch und zeigt auch keine Magnetostriktion. Kühlt man sie bis auf — 190° ab, so ist sie nach erfolgender Erwärmung bis auf Zimmertemperatur magnetisch und zeigt recht erhebliche positive Magnetostriktionseffekte. Nach Abkühlung auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (— 253°)* sind die Striktionseffekte

Tabelle 14. Die Magnetostriktion der 29,7 % Ni enthaltenden Legierung nach verschiedener thermischer Behandlung.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$		
	Nach Glühen bei 930° C	Nach Abkühlen auf — 190° C	Nach Abkühlen auf — 253° C
$11{,}2_8$	0	+ 0,33	+ 0,58
$22{,}5_6$		0,74	1,23
$33{,}8_4$		1,23	1,89
$45{,}1_2$		2,02	2,59
$56{,}4_4$		2,80	3,41
84,6		4,77	5,35
112,8		6,63	7,24
141,0		8,19	8,68
169,2		9,34	10,00
225,6		11,15	11,89
282,0		12,76	13,62
338,4		14,07	15,06

* Der flüssige Wasserstoff ist im Kältelaboratorium der Reichsanstalt hergestellt. Geliefert wurden für diesen Versuch 2 Liter, verbraucht wurde nur $^1/_2$ Liter.

noch größer. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 14 angeführt; die graphische Darstellung findet sich in Fig. 18.

Ein analoges Verhalten — auch der übrigen Legierungen im irreversiblen Gebiet — ist bei anderen physikalischen Eigenschaften bekannt und erklärt sich ohne weiteres aus dem Zustandsdiagramm, so daß hierauf an dieser Stelle nicht weiter eingegangen zu werden braucht.

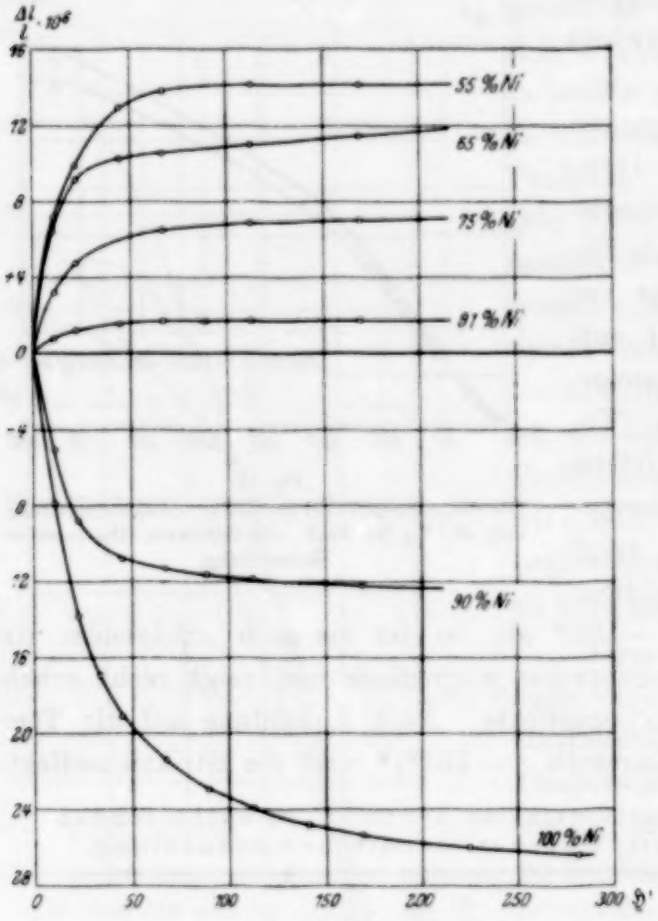


Fig. 19.
Die Magnetostriktion der elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

γ) Die elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen. Die elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen waren im magnetischen Laboratorium der Reichsanstalt durch Dr. Scharnow hergestellt*. Als Ausgangsmaterial wurde das von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron zur Verfügung gestellte Elektrolyteisen verwendet, das an Kohlenstoff etwa 0,01 % und an sonstigen Verunreinigungen noch weniger enthielt. Das Nickel war Elektrolytnickel von den Vereinigten Deutschen Nickelwerken A.-G., Schwerte a. d. Ruhr; nach den in der Reichsanstalt ausgeführten Analysen kommen dabei folgende Verunreinigungen in Betracht:

0,81 %	Co
0,13 „	Fe
0,04 „	Cu
∼ 0,01 „	C
Sa. ∼ 0,99 %	

* E. Gumlich, W. Steinhaus, A. Kussmann und B. Scharnow, Elektr. Nachr.-Techn. 5, 93, 1928.

Die Legierungen wurden im Vakuumofen mit Hochfrequenzheizung* zusammengeschmolzen.

Für unsere Messungen standen außer dem Elektrolytnickel fünf Legierungen (aus dem reversiblen Gebiet) zur Verfügung. Es war von Interesse, die Magnetostriktion, die in hohem Maße von dem Reinheitsgrade des Materials abhängig ist, an diesen reinen Eisen–Nickel-Legierungen zu studieren.

Diese waren von 600° C rasch abgekühlt, was sich bei diesem Material als wesentlich günstiger erwies, als die rasche Abkühlung von 900° (vgl. Gumlich, Steinhaus, Kussmann und Scharnow S. 95). Die beobachteten Magnetostriktionswerte in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld sind in der Tabelle 15 zusammengestellt; die zugehörigen Kurven zeigt die Fig. 19. Der Charakter dieser Kurven ist der gleiche wie bei den manganhaltigen Legierungen.

Tabelle 15.

Die Magnetostriktion der elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$					
	100 % Ni	90 % Ni	81 % Ni	75 % Ni	65 % Ni	55 % Ni
$5{,}6_4$	− 4,37	—	—	—	—	—
$11{,}2_8$	7,84	− 4,98	+ 0,75	+ 3,17	+ 6,41	+ 7,09
$22{,}5_6$	13,80	8,75	1,21	4,75	9,13	9,88
$33{,}8_4$	16,89	—	—	—	—	—
$45{,}1_2$	19,08	10,78	1,51	—	10,26	12,97
$67{,}6_8$	21,34	11,31	1,73	6,49	10,56	13,80
$90{,}2_4$	22,93	11,61	1,73	—	—	—
112,8	23,91	11,84	1,73	6,86	11,01	14,18
141,0	24,81	—	—	—	—	—
169,2	25,34	12,22	1,73	7,01	11,46	14,18
225,6	26,01	—	—	—	—	—
282,0	26,40	—	—	—	—	—

Tabelle 16. Die Magnetostriktion der elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen bei den äußeren Feldern von 25 und 250 Gauß.

Bezeichnung	Gewichtsprozente Ni	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$	
		für $\mathfrak{H}' = 25$	für $\mathfrak{H}' = 250$
V 276 H . . .	100	− 14,60	− 26,21
V 462 H . . .	90	− 9,00	− 12,61
V 465 H . . .	81	+ 1,23	+ 1,73
V 464 H . . .	75	+ 5,00	+ 7,01
V 463 H . . .	65	+ 9,30	+ 11,92
V 467 H . . .	55	+ 10,30	+ 14,20

* W. Steinhaus und A. Kussmann, ZS. f. Metallkde. **19**, 346, 1927.

Für 25 Gauß und für 250 Gauß sind die Kurven gleichen äußeren Feldes in der Tabelle 16 und Fig. 20 angegeben.

Der Kurvenverlauf ist derselbe wie bei den manganhaltigen Legierungen, nur sind die Striktionswerte kleiner, was auf den höheren Reinheitsgrad zurückzuführen ist. Der Durchschnittspunkt der Magnetostriktionskurve durch die Nullachse (siehe Fig. 20) liegt bei 82 % Nickel.

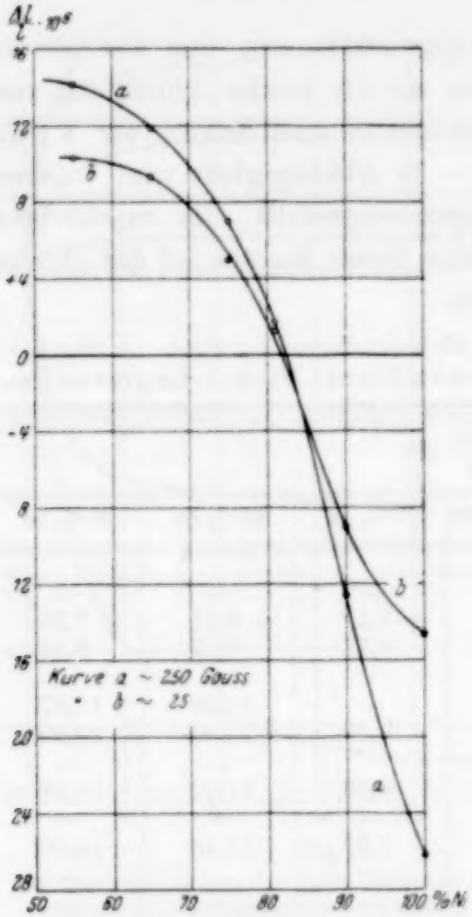


Fig. 20.
Die Magnetostriktion der elektrolytischen Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes.)

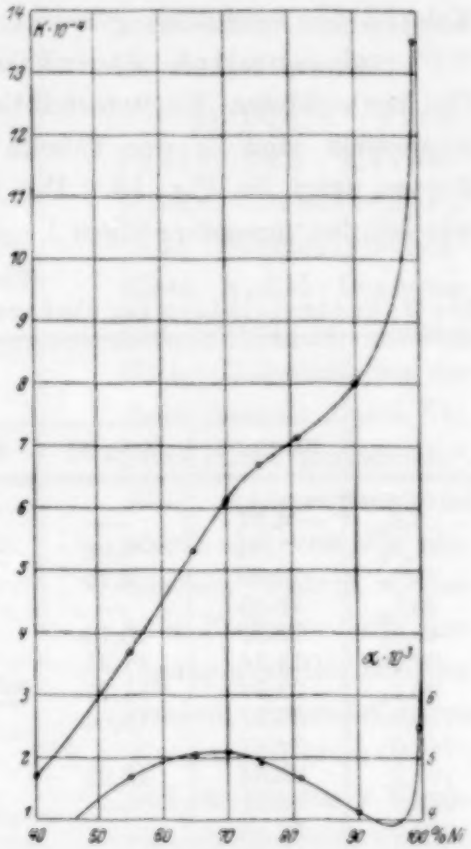


Fig. 21.
Elektrische Leitfähigkeit und Widerstandstemperaturkoeffizient der elektrolytischen Eisen—Nickel-Legierungen.

Hiernach hat es den Anschein, als ob das Verschwinden der Magnetostriktion bei um so höherer Nickelkonzentration liegt, je reiner das Material ist.

Um ein Urteil über die Lage der Legierungskurven der verschiedenen Beobachter zu haben, sind einige Magnetostriktionskurven in der Fig. 17 zusammengestellt. Außer den bereits besprochenen Kurven *a* und *b* der manganhaltigen Legierungen ist die der elektrolytischen eingezeichnet.

ferner die von Honda und Kido (1920) gefundene Kurve (*d*). Hier zeigen die einzelnen Beobachtungspunkte große Streuung; das Verschwinden der Magnetostriktion liegt sogar bei 77 % Nickel. Endlich ist die von Masumoto und Nara (1927) angegebene Kurve (*e*) in guter Übereinstimmung mit unseren elektrolytischen Legierungen. Die zur Kurve *e* gehörende Magnetostriktion des Nickels ist erheblich größer als die anderen Werte, ein Zeichen dafür, daß das von diesen beiden Forschern verwendete Nickel sehr rein gewesen ist. Die zu den Kurven gehörenden Zahlen sind in Tabelle 17 mitgeteilt.

Tabelle 17.
Die Magnetostriktion verschiedener Eisen–Nickel-Legierungen bei einem äußeren Magnetfeld von 250 Gauß.

Gewichtsprozente Ni	Manganhaltige Legierungen		Elektrolytische Legierungen	Messungen von Honda (1920)	Messungen von Masumoto (1927)
	schnell abgekühlt	langsam abgekühlt			
100	— 25,38	—	— 26,21	— $22{,}9_6$	— 41,4
90	— 15,15	— 10,2	— 12,6	— 14,3	— 15,3
80	+ $1{,}7_0$	+ $1{,}7_0$	+ $3{,}0_5$	— $3{,}3_4$	+ $2{,}7_5$
70	+ 15,4	+ 15,4	+ 10,0	+ 7,2	+ 13,7
60	+ 24,1	+ 24,3	+ 13,4	+ 14,8	+ 17,6
50	+ $26{,}4_5$	+ 28,8	+ 14,8	+ 19,6	+ 15,0

Was nun die elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen anbetrifft, so sind zu ihrer Charakterisierung der spezifische elektrische Widerstand bei 20° und sein Temperaturkoeffizient α zwischen 15 und 25° C gemessen; die zugehörigen Daten finden sich in der Tabelle 18. Die Fig. 21 zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und des Widerstandstemperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration.

Tabelle 18.
Elektrolytische Eisen–Nickel-Legierungen.

Gewichtsprozente Ni	$\varrho_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$
99,01	7,41	13,50	$5{,}49_5$
90	12,50	$8{,}00_1$	$4{,}13_5$
81	14,03	$7{,}12_7$	4,69
75	14,95	$6{,}69_1$	4,93
70	16,35	$6{,}11_8$	$5{,}09_5$
65	18,80	$5{,}31_8$	$5{,}05_4$
55	27,10	$3{,}69_0$	4,70
40	59,24	$1{,}68_8$	4,65

Die Magnetisierungsintensitäten dieser Legierungen sind nicht bestimmt worden; jedoch ist an anderen Proben elektrolytischer Eisen–Nickel-

Legierungen festgestellt worden, daß ihre Magnetisierungsintensitäten sich nur unwesentlich von denen der manganhaltigen unterscheiden. Um also die Magnetostriktionswerte in Abhängigkeit von $\frac{J}{J_\infty}$ darstellen zu können, sind die Magnetisierungsintensitäten der manganhaltigen Legierungen zugrunde gelegt und auf die entsprechenden Konzentrationen interpoliert. Die graphische Darstellung dieser Kurven (siehe Fig. 22) zeigt ein Verhalten, welches dem der manganhaltigen Legierungen ganz analog ist. Nur fällt hier auf, daß in Fig. 22 die Kurven einen durchaus regelmäßigen Verlauf haben, was in Fig. 10 nicht der Fall ist. Dies ist vor allem wohl auf die Reinheit der Legierungen zurückzuführen. Trotzdem sind irgendwelche Gesetzmäßigkeiten — auch bei anderen Arten der Darstellung — nicht zu erkennen, auch nicht ein Zusammenhang der Magnetostriktion mit anderen physikalischen Eigenschaften festzustellen.

2. Eisen–Silicium-Legierungen.

Um die Magnetostriktion und ihr Verhalten auch bei anderen Legierungssystemen kennenzulernen, und vor allem ihre Beziehungen zur Konstitution der Legierungen festzustellen, sind noch verschiedene Legierungsreihen untersucht worden, von denen zunächst die Eisen–Silicium-Legierungen besprochen werden sollen.

Die Eisen–Silicium-Legierungen sind seinerzeit von der Firma Friedr. Krupp in Essen der Reichsanstalt zur Verfügung gestellt und von E. Gumlich* auf ihre magnetischen und elektrischen Eigenschaften untersucht worden. Da Silicium sich im Eisen in dem betrachteten Konzentrationsgebiet (d. h. bis 8,37 % Si) löst, mithin also Mischkristallbildung vorhanden ist, liegen die konstitutionellen Verhältnisse hier sehr einfach.

Tabelle 19.

Analyse der Eisen–Silicium-Legierungen.

Bezeichnung	Gewichtsprozente		
	Si	C	Mn
Si 0	0,08	0,15	0,09
Si 5	0,57	0,16	0,07
Si 10	1,03	0,25	0,09
Si 20	1,93	0,16	0,09
Si 30	2,40	0,21	0,08
Si 50	4,45	0,29	0,12
Si 85	8,37	0,32	0,12

* E Gumlich, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 271, 1918.

Die Magnetostriktion ist außer an Eisen an vier Legierungen gemessen worden; es waren Stäbe teilweise von 30 cm, teilweise von 17 bis 19 cm Länge mit einem Durchmesser von 6 mm. Ihr Siliciumgehalt,

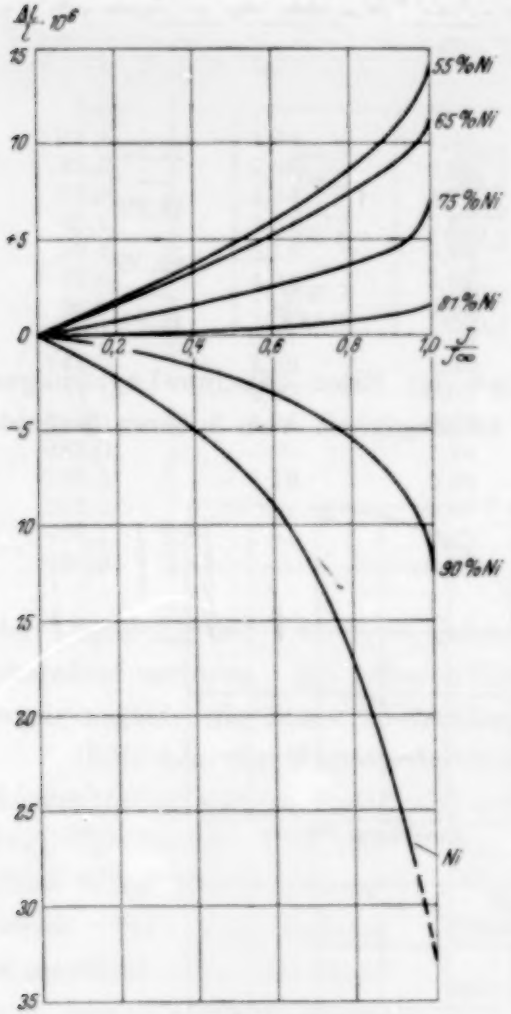


Fig. 22.

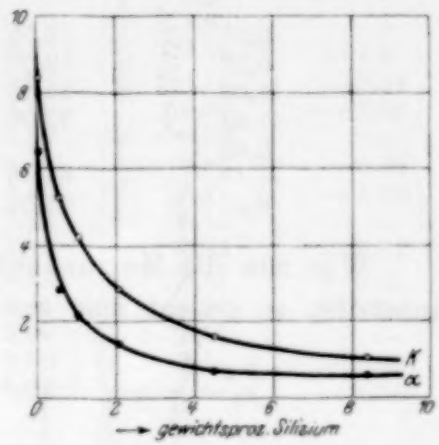


Fig. 23.

Fig. 22. Die Magnetostriktion der elektrolytischen Eisen—Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der relativen Magnetisierungsintensität.

Fig. 23. Elektrische Leitfähigkeit und Widerstandstemperaturkoeffizient der Eisen—Silicium-Legierungen.

sowie die Verunreinigungen an Kohlenstoff, die nicht unbeträchtlich sind, und Mangan sind in der Tabelle 19 angegeben.

Die Stäbe sind nach Glühen bei 900° C mit nachfolgender langsamer Abkühlung untersucht. Ihr spezifischer elektrischer Widerstand bei 20° (σ_{20})* nebst seinem Temperaturkoeffizienten α zwischen 15 und 25°, sowie auch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient** zwischen 20 und 100° sind in der Tabelle 20 angegeben. Die graphische Darstellung findet sich in den Fig. 23 und 24; sie lassen deutlich die Mischkristall-

* K_{20} ist der reziproke Wert von σ_{20}, die elektrische Leitfähigkeit.
** A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. **9**, Heft 9, 1928.

bildung erkennen. Die von Gumlich (l. c.) gemessenen Sättigungswerte sind in der Fig. 25 dargestellt.

Tabelle 20.
Eisen–Silicium-Legierungen.

Gewichtsprozente Si	$\alpha_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$	$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
0,08	12,05	$8{,}30_1$	6,44	12,37
0,57	19,00	$5{,}26_3$	2,80	—
1,03	24,46	$4{,}08_8$	2,15	12,22
1,93	35,06	$2{,}85_2$	1,40	—
2,40	—	—	—	12,03
4,45	61,93	$1{,}61_5$	0,609	—
8,37	95,04	1,052	0,582	11,31

Was nun die Magnetostriktion der Eisen–Silicium-Legierungen anbetrifft, so ersieht man aus ihrer Abhängigkeit vom äußeren Magnet-

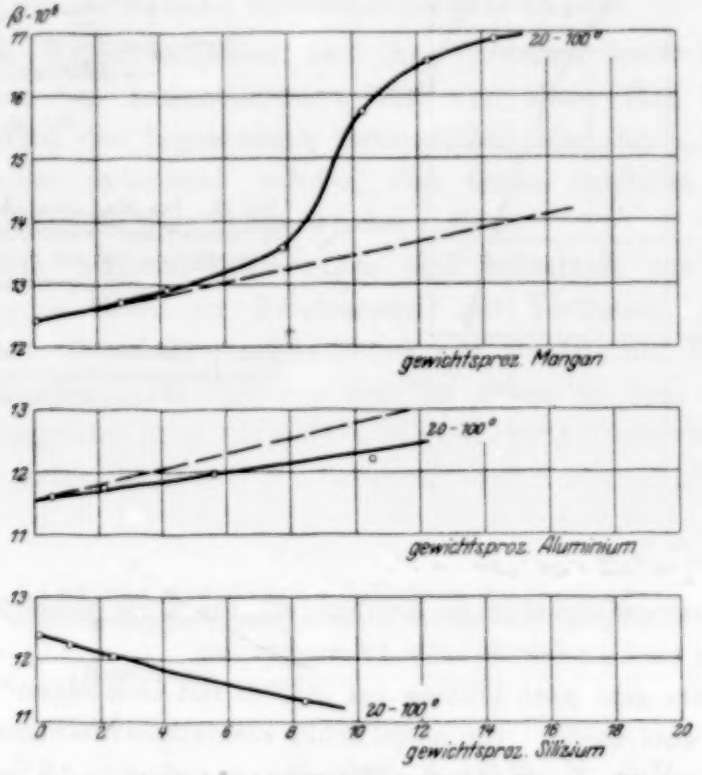


Fig. 24. Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Eisen–Silicium-, Eisen–Aluminium- und Eisen–Mangan-Legierungen.

feld (vgl. Fig. 26 und Tabelle 21), daß das Ausgangsmaterial, Eisen mit 0,08 % Si, wieder die für Eisen charakteristische Striktionskurve besitzt, und daß mit zunehmendem Siliciumgehalt die Villarischen Punkte immer weiter zu höheren Feldstärken hinrücken. Die Striktionskurve, die zu

Tabelle 21.
Die Magnetostriktion der Eisen—Silicium-Legierungen.

ϑ'	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$				
	0,08 % Si	1,03 % Si	1,93 % Si	4,45 % Si	8,37 % Si
$5{,}6_4$	—	—	—	+ 0,58	—
$11{,}2_8$	+ 1,44	+ 1,44	+ 0,90	1,89	—
$22{,}5_6$	3,66	3,50	3,13	3,62	— 1,13
$23{,}8_4$	4,94	4,73	3,87	4,11	— 2,94
$45{,}1_2$	5,31	5,14	4,20	4,52	— 3,32
$56{,}4_0$	5,18	5,18	4,40	4,65	—
$67{,}6_8$	4,94	4,98	4,48	4,85	— 3,39
$90{,}2_4$	4,40	4,90	4,40	5,14	— 3,32
112,8	3,91	4,69	4,28	5,14	—
141,0	3,29	4,40	4,11	5,35	— 3,17
169,2	2,67	4,03	3,91	5,31	— 3,02
225,6	1,36	3,09	3,41	5,39	— 2,64
282,0	0	2,18	2,96	5,51	—
338,4	— 1,19	1,44	2,59	5,51	— 1,89
372,2	—	0,82	2,22	—	— 1.58
406,1	—	0,21	—	—	—
439,9	—	— 0,37	—	—	—

der Legierung mit 4,45 % Si gehört, hat bereits vollkommen den Eisencharakter verloren. Bei höheren Siliciumgehalten ist die Magnetostriktion sogar negativ, die Stäbe kontrahieren sich also im Magnetfeld.

Stellt man die Magnetostriktion in Abhängigkeit von der Siliciumkonzentration dar, so ergibt sich erst ein übersichtliches Bild. In Fig. 27 (vgl. Tabelle 22) sind auf diese Weise die Striktionswerte für ein äußeres Magnetfeld von 50 Gauß und von 250 Gauß eingetragen. Abgesehen von kleinen Unregelmäßigkeiten in den Kurven bei kleinen Siliciumgehalten, die durch das eigenartige Verhalten des Eisens zu erklären sind, fällt die 50 Gauß-Kurve anfangs langsam, hernach schnell ab, während die 250 Gauß-Kurve erst bei etwa 4 % Silicium ein Maximum besitzt. Bei noch höheren Feldstärken wird das Maximum noch ausgeprägter sein. Man sieht daraus, daß im allgemeinen die Magneto-

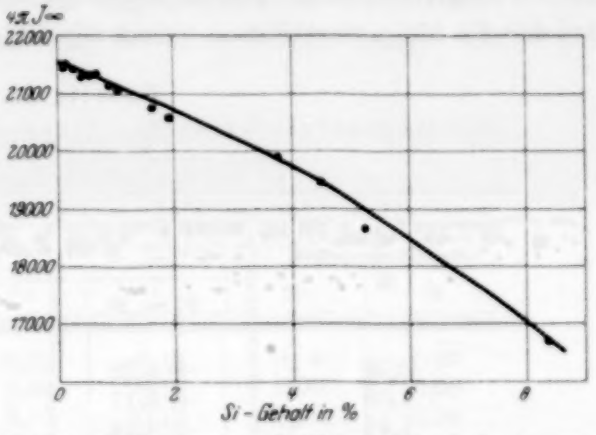


Fig. 25. Sättigungswerte der Eisen—Silicium-Legierungen (nach E. Gumlich).

striktion wächst, sobald Mischkristallbildung vorhanden ist, wie wir es auch bei den Eisen–Nickel-Legierungen gesehen haben. Bei einem Gehalt von etwa 7 % Silicium verschwindet die Magnetostriktion — in derselben Weise wie beim Permalloy. Aus dem Zustandsdiagramm der Eisen – Silicium-Legierungen* folgt, daß in diesem Konzentrationsgebiet nichts vorhanden ist, was auf die Existenz einer Verbindung oder

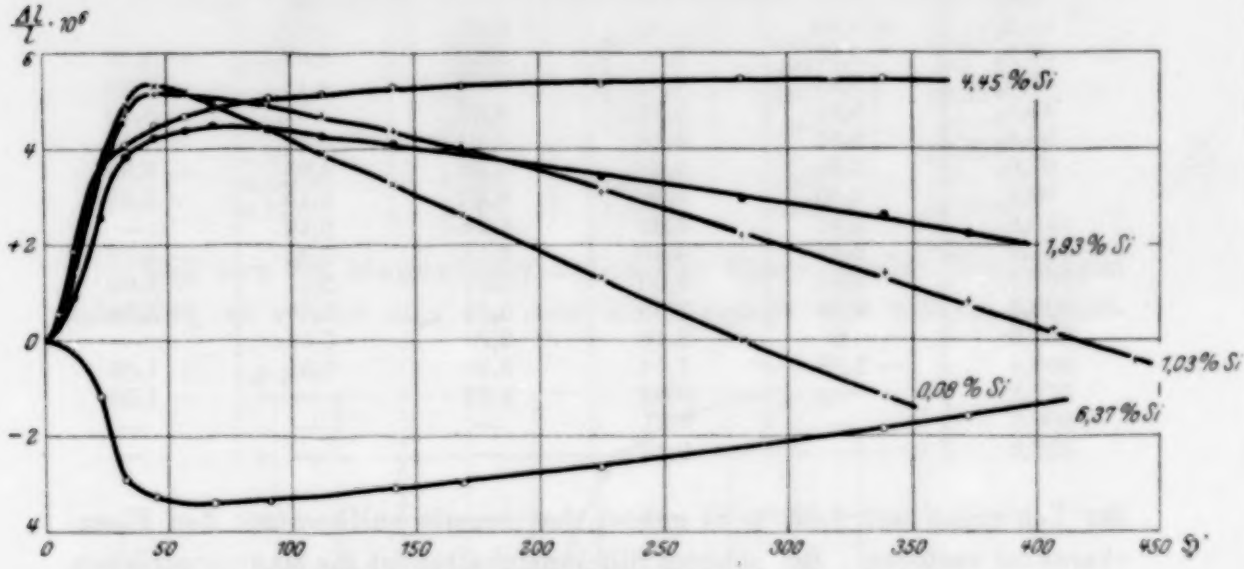


Fig. 26. Die Magnetostriktion der Eisen—Silicium-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

dergleichen schließen lassen könnte. Es wird somit das bei den Eisen–Nickel-Legierungen gefundene Resultat bestätigt, daß die Konzentration, bei der die Magnetostriktion verschwindet, kein ausgezeichneter Punkt ist.

Tabelle 22.
Die Magnetostriktion der Eisen—Silicium-Legierungen für 50, 150 und 250 Gauß.

Gewichtsprozente Si	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$		
	$\mathfrak{H}' = 50$	$\mathfrak{H}' = 150$	$\mathfrak{H}' = 250$
0,08	+ 5,28	+ 3,09	+ 0,76
1,03	+ 5,11	+ 4,30	+ 2,79
1,93	+ 4,34	+ 4,06	+ 3,30
4,45	+ 4,60	+ 5,31	+ 5,47
8,37	— 3,40	— 3,10	— 2,49

* W. Guertler und G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **47**, 173, 1905; G. Gontermann, ebenda **59**, 385, 1908; H. Esser und P. Oberhoffer, Bericht d. Fachausschusses d. Ver. d. Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß Bericht Nr. 69, 1925.

3. Eisen-Aluminium-Legierungen.

Die Eisen-Aluminium-Legierungen stammten ebenfalls von der Firma Friedr. Krupp in Essen und waren seinerzeit von Gumlich (l. c.) auf

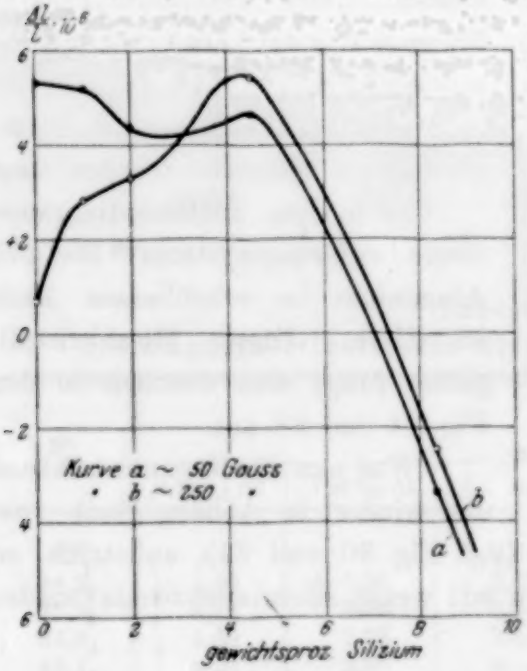


Fig. 27.
Die Magnetostriktion der Eisen-Silicium-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes.)

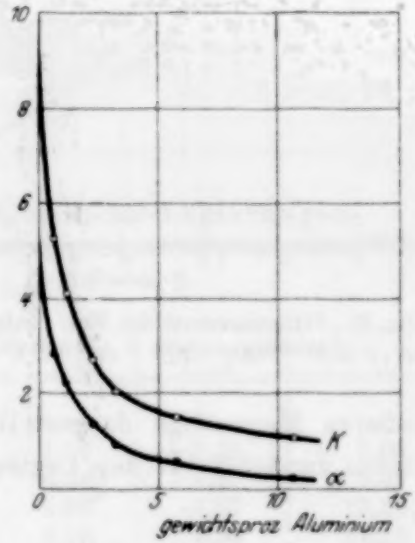


Fig. 28.
Elektrische Leitfähigkeit und Widerstandstemperaturkoeffizient von Eisen-Aluminium-Legierungen.

ihre magnetischen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Es waren für diesen Zweck Stäbe von 30 bzw. 20 cm Länge und 6 mm Durchmesser hergestellt.

Tabelle 23.

Analyse der Eisen-Aluminium-Legierungen.

Bezeichnung	Gewichtsprozente			
	Al	C	Mn	Si
Al 2	0,52	0,12	0,09	0,07
Al 7	1,04	0,10	0,09	0,06
Al 22	2,17	0,13	0,10	0,06
Al 32	3,19	0,13	0,11	0,12
Al 54	5,66	0,15	0,10	0,14
Al 107	10,52	0,10	0,10	0,09

Im vorliegenden Falle wurden sechs Legierungen — ihre Analyse ist in der Tabelle 23 angegeben — bei 900° C geglüht und darauf langsam abgekühlt. Nach dieser thermischen Behandlung wurde der spezifische

Widerstand bei 20° (σ_{20}) und sein Temperaturkoeffizient α zwischen 15 und 25° (siehe Fig. 28), sowie auch die thermische Ausdehnung* zwischen 20 und 100° (siehe Fig. 24) gemessen. Die Beobachtungsdaten finden sich in der Tabelle 24. Fig. 29 gibt den Verlauf der Sättigungswerte wieder, die seinerzeit von E. Gumlich (l. c.) gemessen worden sind.

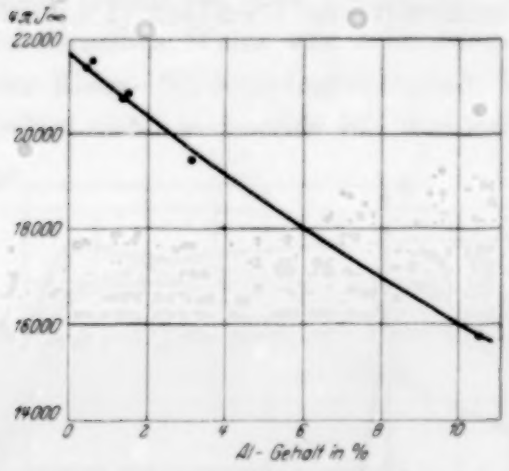


Fig. 29. Sättigungswerte der Eisen—Aluminium-Legierungen (nach E. Gumlich).

Nach dem Zustandsdiagramm dieses Legierungssystems** löst sich Aluminium in erheblichem Maße im Eisen. Dieses Mischkristallgebiet prägt sich deutlich in den Fig. 24 und 28 aus.

Was nun die Magnetostriktion, die wieder in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld dargestellt ist (vgl. Fig. 30 und 31), anbetrifft, so treten zunächst bei den Legierungen mit wenig Aluminiumzusatz wieder

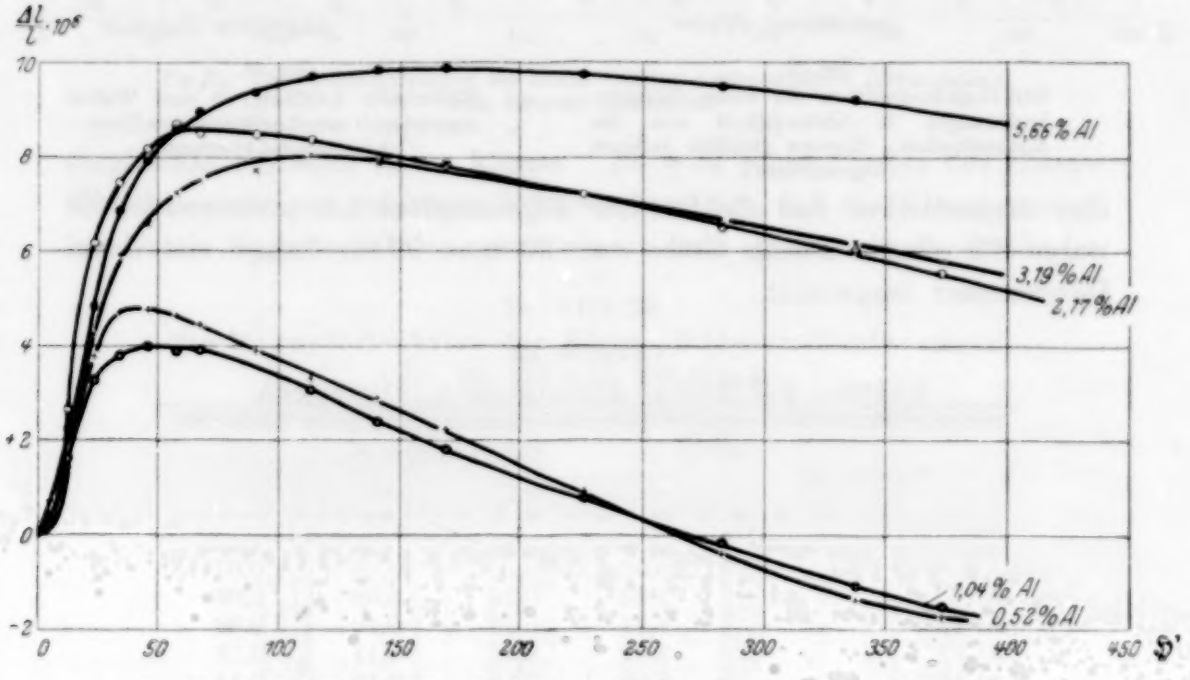


Fig. 30. Die Magnetostriktion der Eisen—Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

---

* A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. **9**, Heft 9, 1928.

** A. G. C. Gwyer, ZS. f. anorgan. Chem. **57**, 129, 1908; N. Kurnakow, G. Urasow und A. Grigorjew, ebenda **125**, 207, 1922.

Tabelle 24.
Eisen–Aluminium-Legierungen.

Gewichtsprozente Al	$\sigma_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$	$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
0,52	19,10	5,236	2,85	11,60
1,04	24,45	4,090	2,22	—
2,17	37,43	2,672	1,34	11,74
3,19	49,68	2,013	$0,93_2$	—
5,66	66,97	1,493	$0,59_7$	11,96
10,52	$100,0_2$	1,000	$0,18_3$	12,20

Tabelle 25.
Die Magnetostriktion der Eisen–Aluminium-Legierungen.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$					
	0,52 % Al	1,04 % Al	2,17 % Al	3,19 % Al	5,66 % Al	10,52 % Al
$5,6_4$	—	—	+ 0,74	—	—	—
$11,2_8$	+ 1,40	+ 1,56	2,63	+ 1,56	+ 2,22	+ 2,63
$22,5_6$	3,78	3,29	6,13	4,24	4,81	8,39
$33,8_4$	4,69	3,78	7,40	5,92	6,83	13,16
$45,1_2$	4,73	3,96	8,10	6,54	7,90	17,11
$56,4_6$	4,57	3,88	8,64	7,28	8,60	20,40
$67,6_8$	4,36	3,92	8,47	7,45	8,89	22,62
$90,2_4$	3,83	—	8,47	7,69	9,34	25,83
112,8	3,29	3,05	8,31	8,02	9,63	28,26
141,0	2,88	2,40	7,86	7,86	9,83	30,40
169,2	2,26	1,78	7,82	7,73	9,87	31,72
225,6	0,86	0,78	7,20	7,20	9,75	32,99
282,0	— 0,38	— 0,12	6,58	6,50	9,46	33,53
338,4	— 1,44	— 1,12	5,96	6,17	9,17	34,80
372,2	— 1,69	— 1,48	5,47	5,80	—	—

Tabelle 26.
Die Magnetostriktion der Eisen–Aluminium-Legierungen für 50, 150, 250 und 350 Gauß.

Gewichtsprozente Al	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$			
	$\mathfrak{H}' = 50$	$\mathfrak{H}' = 150$	$\mathfrak{H}' = 250$	$\mathfrak{H}' = 350$
0,52	+ 4,70	+ 2,64	+ 0,32	— 1,50
1,04	3,99	2,22	0,40	— 1,20
2,17	8,30	8,00	6,90	+ 5,78
3,19	6,88	7,85	7,00	6,00
5,66	8,13	9,85	9,64	9,03
10,52	18,90	30,80	33,28	33,80

die charakteristischen Eisenkurven auf. Mit wachsendem Aluminiumgehalt werden die Dilatationseffekte größer; die $\Delta l/l$-Kurven haben jedoch noch bei einem Zusatz von 5,66 % Al ein Maximum, so daß sie wahrscheinlich bei sehr hohen äußeren Feldstärken noch Villarische Punkte besitzen werden. Bei der Kurve, die zu der Legierung mit 10,52 % Al gehört, scheint dies nicht mehr der Fall zu sein. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 25 zusammengestellt.

Bei der Abhängigkeit der Magnetostriktion von der Aluminiumkonzentration sieht man sowohl für die 50 Gauß- als auch für die 350 Gauß-

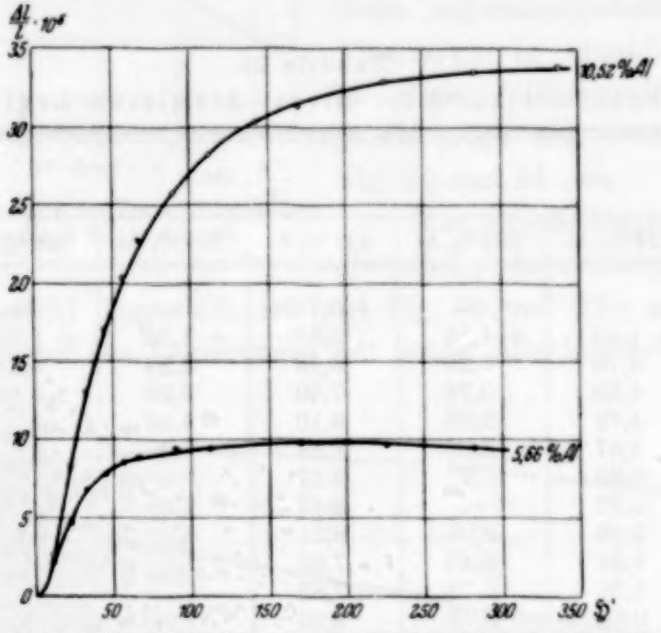


Fig. 31. Die Magnetostriktion der Eisen—Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

Kurve ein kräftiges Ansteigen der Magnetostriktion mit wachsendem Aluminiumgehalt (siehe Fig. 32 und Tabelle 26), was wiederum als Charakteristikum für das Vorhandensein von Mischkristallbildung gelten kann. Merkwürdig ist, daß die Magnetostriktion mit steigendem Aluminiumgehalt stark zunimmt, während doch die Sättigungswerte (Fig. 29) abnehmen.

4. Eisen–Mangan-Legierungen.

Die Eisen–Mangan-Legierungen sind in dem Konzentrationsgebiet von 0 bis 14,41 Gewichtsprozent Mangan untersucht worden. Die Konstitution dieses Legierungssystems* ist in diesem Gebiet nicht so ein-

* G. Rümelin und K. Fick, Ferrum **12**, 41, 1914/15; H. Esser und P. Oberhoffer, Bericht d. Fachausschusses des Ver. d. Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß Bericht Nr. 69, 1925.

fach, wie die der Eisen–Silicium- und Eisen–Aluminium-Legierungen. Das Mangan löst sich allerdings im Eisen; jedoch schneidet im Zustandsdiagramm bei Zimmertemperatur die Ar_2-Kurve (der magnetischen Umwandlungspunkte) die Konzentration von etwa 8 Gewichtsprozent Mangan, so daß bei höheren Mangangehalten Gemenge von magnetischen und unmagnetischen Kristalliten vorliegen. Gumlich* hat diese magnetischen Umwandlungskurven bestimmt, und somit erklärt es sich, daß in

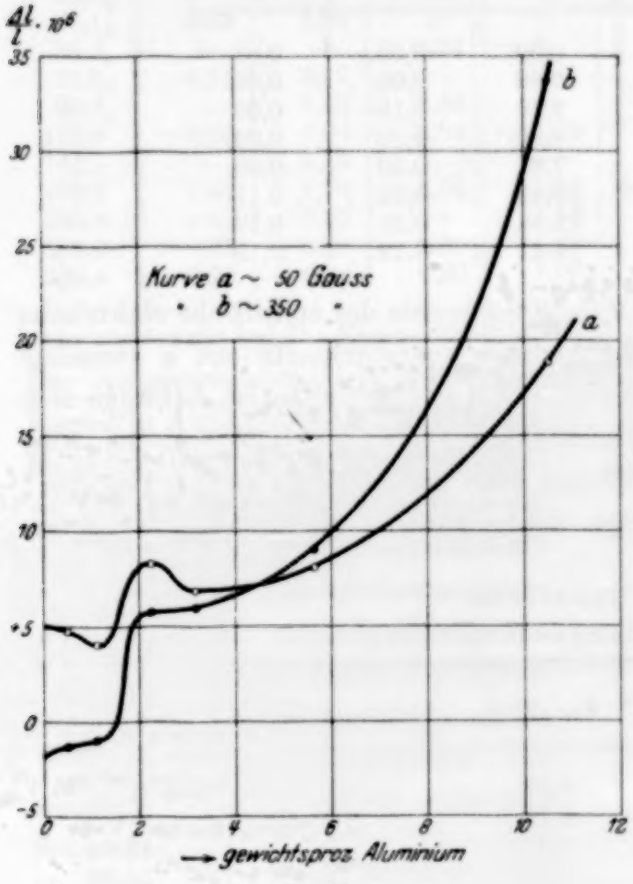


Fig. 32.
Die Magnetostriktion der Eisen—Aluminium-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes.)

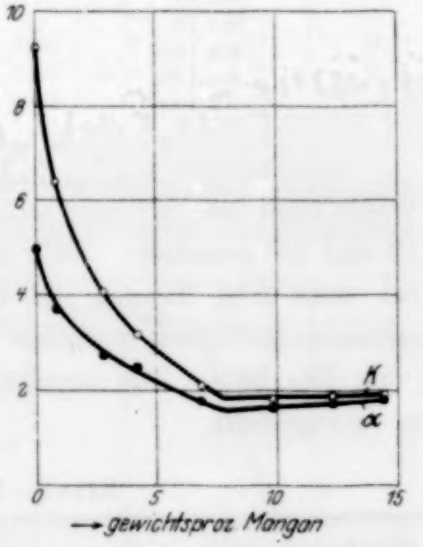


Fig. 33. Elektrische Leitfähigkeit und Widerstandstemperaturkoeffizient von Eisen—Mangan-Legierungen.

den Kurven der elektrischen Leitfähigkeitund der magnetischen Eigenschaften an diesen Stellen — wo also die allotrope Umwandlung beginnt — Unstetigkeiten vorhanden sind.

Die hier untersuchten Legierungen, die seinerzeit für die Messungen von Gumlich von der Firma Friedr. Krupp in Essen zur Verfügung gestellt worden waren, waren Stäbe teils von 16 bis 19 cm, teils von

* E. Gumlich, Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 382, 1918.

30 cm Länge und 6 mm Durchmesser. Sie waren vor den Messungen bei 900° C geglüht und dann langsam abgekühlt. Ihre Zusammensetzungen sind in der Tabelle 27 mitgeteilt.

Tabelle 27.
Analyse der Eisen–Mangan-Legierungen.

Bezeichnung	Gewichtsprozente		
	Mn	C	Si
Mn 0	0,09	0,08	0,01
Mn 8	0,88	0,09	0,02
Mn 27	2,76	0,10	0,03
Mn 41	4,20	0,09	0,04
Mn 78	7,81	0,20	0,09
Mn 104	10,30	0,22	0,11
Mn 124	12,34	0,20	0,13
Mn 144	14,41	0,19	0,15

Nach dieser thermischen Behandlung wurde der spezifische elektrische Widerstand bei 20° (σ_{20}) und dessen Temperaturkoeffizient α zwischen 15 und 25° gemessen. Wie aus der Fig. 33 zu ersehen ist, befinden sich bei etwa 8% Mangan die Unstetigkeitsstellen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 100° ist ebenfalls bestimmt worden* (vgl. Fig. 24). Das zugehörige Zahlenmaterial ist in Tabelle 28 zusammengestellt.

Tabelle 28.
Eisen–Mangan-Legierungen.

Gewichtsprozente Mangan	$\sigma_{20} \cdot 10^6$	$K_{20} \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{15-25} \cdot 10^3$	$\beta_{20-100} \cdot 10^6$
0,09	10,86	9,22	4.96	12,42
0,88	15,63	6,40	3,72	—
2,76	24,81	4,031	2,79	12,69
4,20	31,62	3,163	2,49	12,90
7,81	49,71	2,012	1,79	13,56
10,30	57,11	1,751	1,64	15,75
12,34	56,16	1,781	1,74	16,55
14,41	59,31	1,686	—	16,91

In Fig. 34 sind die von Gumlich gemessenen Sättigungswerte der Eisen–Mangan-Legierungen wiedergegeben. Auch hier tritt in der Nähe der angegebenen Konzentration eine scharfe Unstetigkeitsstelle auf, von der aus ein steiler geradliniger Abfall der Sättigungswerte eintritt.

Die Magnetostriktion, deren Versuchsergebnisse aus Tabelle 29 und Fig. 35 zu ersehen sind, verhält sich bei den Eisen–Mangan-Legierungen

* A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. 9, Heft 9, 1928.

Tabelle 29.

Die Magnetostriktion der Eisen–Mangan-Legierungen.

$\mathfrak{H}'$	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$							
	0,09 % Mn	0,88 % Mn	2,76 % Mn	4,20 % Mn	7,81 % Mn	10,30 % Mn	12,34 % Mn	14,41 % Mn
$22{,}5_6$	+ 0,90	+ 0,90	—	—	—	—	—	—
$33{,}8_4$	2,41	2,19	+ 0,38	0	0	—	—	—
$45{,}1_2$	3,39	3,09	—	—	—	—	—	—
$56{,}4_0$	—	—	1,51	0	0	—	—	—
$67{,}6_8$	4,15	3,77	—	—	—	—	—	—
$90{,}2_4$	—	3,49	2,64	—	—	—	—	—
112,8	3,70	3,04	2,64	+ 1,13	0	0	0	0
141,0	—	2,29	—	—	—	—	—	—
169,2	1,51	1,76	3,02	1,58	+ 0,68	0	0	0
225,6	0,23	0,83	—	1,58	1,13	+ 0,15	0	0
282,0	— 0,23	0,08	1,89	1,43	1,43	0,30	0	0
338,4	— 0,75	— 0,38	0,83	1,06	1,43	0,45	0	0

ganz anders als bei den Eisen–Silicium- und Eisen–Aluminium-Legierungen. Das Ausgangsmaterial, Eisen mit 0,09 % Mangan, besitzt eine Striktionskurve (in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld), wie wir sie als Charakteristikum für Eisen kennengelernt haben. Zunehmender Mangangehalt verringert das Dilatationsmaximum und verschiebt den Villarischen Punkt zu höheren äußeren Magnetfeldern hin. Infolge der fortgesetzten Verkleinerung der Dilatation mit wachsendem Mangangehalt rückt der Schwellenwert, d. h. dasjenige äußere Magnetfeld, bei welchem zuerst die Magnetostriktion wahrzunehmen ist, ebenfalls zu höheren Feldstärken hin. Die Legierungen mit einem Mangangehalt von 12,34 % an zeigen keine Magnetostriktionseffekte; wie aus der Fig. 34 zu ersehen ist, sind bei diesen Konzentrationen die Sättigungswerte auch schon sehr klein geworden.

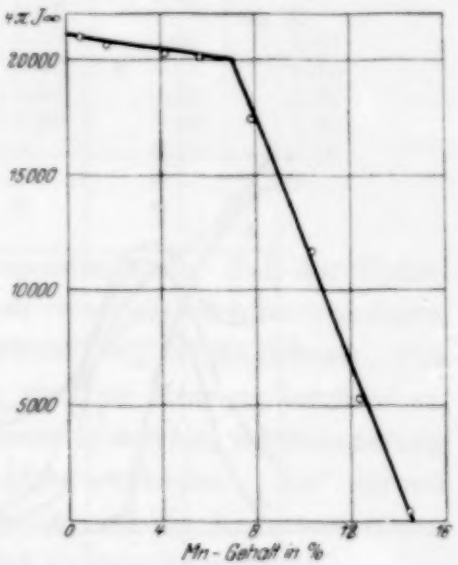


Fig. 34. Sättigungswerte der Eisen–Mangan-Legierungen (nach E. Gumlich).

Bei der Darstellung der $\Delta l/l$-Werte in Abhängigkeit von der Mangankonzentration erkennt man (vgl. Fig. 36 und Tabelle 30), daß bei kleinen Feldern zunehmender Mangangehalt die Magnetostriktion dauernd

verkleinert und bereits bei kleinen Konzentrationen der Nullwert der Magnetostriktion erreicht wird. Bei größeren Magnetfeldern tritt ein Steigen und sogar ein Maximum der Striktion auf, das das Auftreten von Mischkristallbildung anzeigt (entsprechende kleine Ausbauchungen

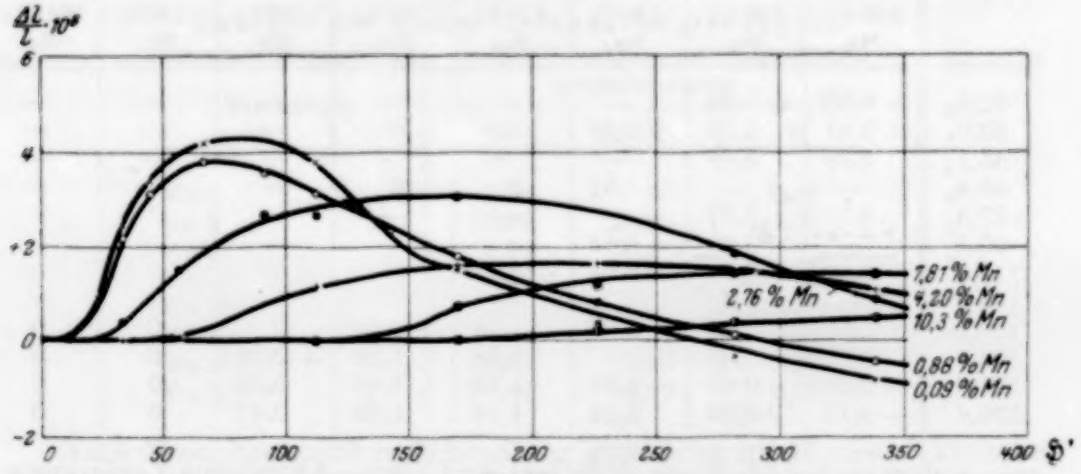


Fig. 35.

Die Magnetostriktion der Eisen—Mangan-Legierungen in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

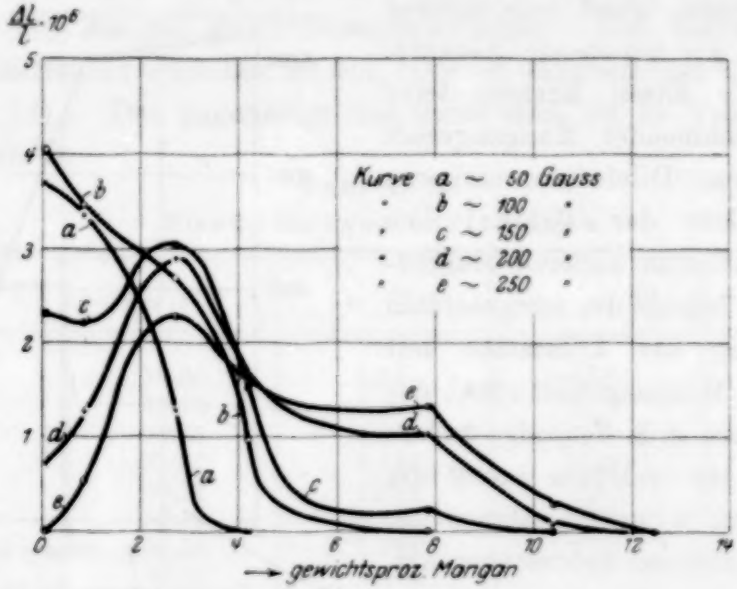


Fig. 36.

Die Magnetostriktion der Eisen—Mangan-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration. (Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes.)

sind auch bei den Kurven kleiner Feldstärken vorhanden), um von dort aus allmählich zum Nullwert der Magnetostriktion abzufallen. Ihr Verschwinden liegt bei um so höheren Konzentrationen, je größer das äußere Magnetfeld ist. Die Magnetostriktionskurven (siehe Fig. 36) zeigen deutlich bei der Konzentration die Unstetigkeitsstelle, bei welcher z. B.

in der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit die Unstetigkeit infolge der allotropen Umwandlung auftritt.

In dem Magnetostriktion-Konzentrationsdiagramm liegen zwei Ursachen vor, die auf die Gestaltung der Magnetostriktionskurve von Einfluß sind. Zuerst ist es die Konstitution der Legierungen, sodann ihre Magnetisierungsintensität, die die Kurvenform mehr oder weniger beeinflussen. Man erkennt auch an diesem Legierungssystem, daß die Magnetostriktion konstitutionellen Einflüssen gegenüber sehr empfindlich ist. Dies tritt besonders deutlich in Augenschein, wenn — wie später berichtet wird* — chemische Verbindungen auftreten.

Tabelle 30.
Die Magnetostriktion der Eisen—Mangan-Legierungen für 50, 100, 150, 200 und 250 Gauß.

Gewichtsprozente Mangan	$\frac{\Delta l}{l} \cdot 10^6$				
	$\mathfrak{H}' = 50$	$\mathfrak{H}' = 100$	$\mathfrak{H}' = 150$	$\mathfrak{H}' = 200$	$\mathfrak{H}' = 250$
0,09	+ 3,68	+ 4,10	+ 2,28	+ 0,75	0
0,88	- 3,32	3,40	2,17	1,20	+ 0,50
2,76	1,30	2,68	3,06	2,88	2,32
4,20	0	0,95	1,50	1,62	1,55
7,81	0	0	0,20	1,00	1,30
10,30	0	0	0	0,10	0,28
12,34	0	0	0	0	0
14,41	0	0	0	0	0

Zusammenfassung. In dem vorliegenden ersten Teil der Untersuchungen über die Magnetostriktion ist nach einem einleitenden Abschnitt, der die verschiedenartigen Probleme zur Erforschung der Magnetostriktion behandelt, zunächst eine exakte Methode zu ihrer Messung beschrieben. Hiernach erfolgt die Messung durch Bestimmung der Kapazitätsänderung im Überlagerungsverfahren zweier Hochfrequenzkreise. Auf Grund dieser Methode ist ein umfangreiches Material auf die Magnetostriktion hin in Magnetfeldern bis zu etwa 400 Gauß untersucht worden.

Zunächst handelte es sich um sehr reines Elektrolyteisen, sowie um einige Eisensorten verschiedenen Reinheitsgrades, auch um Stahl und Gußeisen. Hierbei zeigte sich, daß die „Villarischen Punkte“ sich mit zunehmendem Grad der Verunreinigung zu höheren Feldstärken hin verschieben; im übrigen ist die Form der Striktionskurve in hohem Maße von dem Eisenmaterial abhängig. Ferner wurde die Magneto-

* A. Schulze, ZS. f. techn. Phys. 8, 501, 1927.

striktion von verschiedenen Nickelproben (auch Elektrolytnickel) und Kobalt gemessen; hierbei wurden durchweg Kontraktionen beobachtet, die (beim Nickel) um so größer sind, je reiner das Material ist. Beim Wismut tritt bis zu hohen Feldstärken keine Magnetostriktion auf, was beweist, daß dieselbe in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der magnetischen Widerstandsänderung steht.

Von den Legierungen wurden in erster Linie die Eisen–Nickel-Legierungen einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es handelte sich zunächst um Legierungen, die wegen besserer mechanischer Verarbeitung Zusätze von 1 bis 2 % Mangan enthalten. Die Abhängigkeit der $\Delta l/l$-Werte vom äußeren Magnetfeld zeigt im großen und ganzen Ähnlichkeit mit der Magnetisierungsintensität. Als Funktion der Ni-Konzentration dargestellt, besitzen die Striktionskurven (als Kurven gleichen äußeren Magnetfeldes) zwei Maxima, die durch eine scharfe Spitze bei etwa 30 % Nickel getrennt sind. Bei 81 % Nickel ist die Magnetostriktion Null, während sie bei Legierungen mit weniger als 81 % Dilatationseffekte und bei Legierungen mit mehr als 81 % Kontraktionseffekte ergibt.

Werden diese Legierungen mit hohem Nickelgehalt nach dem sogenannten „Kurzverfahren“ behandelt, so besitzen sie außerordentlich hohe Anfangspermeabilitäten und sind in diesem Zustand gegen mechanische Eingriffe sehr empfindlich. Es wird nun auf Grund verschiedener thermischer Behandlung der Legierungen gezeigt, daß die Mc Keehansche Theorie, nach der die hohe Anfangspermeabilität durch Verschwinden der Magnetostriktion zu erklären ist, unzutreffend ist. Hierbei hat sich ergeben, daß die Magnetostriktion der reversiblen Eisen–Nickel-Legierungen von der thermischen Vorbehandlung unabhängig ist, und somit die hohe Anfangspermeabilität in keinem direkten Zusammenhang mit der Magnetostriktion steht; jedoch zeigt sich auch hierbei ein analoges Verhalten zwischen Magnetostriktion und Magnetisierungsintensität.

Stellt man die Magnetostriktion nun in Abhängigkeit von der Magnetisierungsintensität dar — es ist die relative Magnetisierungsintensität $J' = \frac{J}{J_\infty}$ gewählt —, so ergibt sich, daß zwischen diesen beiden Eigenschaften auch noch keine einfachen Beziehungen zueinander bestehen.

Bei den irreversiblen Eisen–Nickel-Legierungen ist naturgemäß eine starke Abhängigkeit der Magnetostriktion von der thermischen Vorbehandlung vorhanden, wie dies durch das Zustandsdiagramm bedingt ist.

Untersucht wurde nur eine irreversible Legierung (und zwar die mit 29,7 % Nickel), da bei den anderen ganz analoge Erscheinungen auftreten. Diese Legierung ist nach Glühen auf der Temperatur von 900° bei Zimmertemperatur unmagnetisch und besitzt daher auch keine Magnetostriktion, während sie nach Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft bzw. des flüssigen Wasserstoffs erhebliche Dilatationseffekte zeigt.

Die elektrolytischen Eisen–Nickel-Legierungen, die im magnetischen Laboratorium der Reichsanstalt hergestellt waren und sehr große Reinheit besaßen, wurden im Anschluß an die manganhaltigen Legierungen untersucht. Ihre Magnetostriktion ist entsprechend der größeren Reinheit kleiner; im übrigen ergibt sich hier ein klares und übersichtliches Bild, das trotz alledem noch nicht auf einfache Beziehungen zu den anderen magnetischen Eigenschaften schließen läßt.

Von allen Materialien ist der spezifische elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient, sowie teilweise auch die thermische Ausdehnung bestimmt. Doch besteht auch mit diesen physikalischen Eigenschaften kein näherer Zusammenhang.

Von den sonstigen Legierungen sind noch die Eisen–Silicium-, Eisen–Aluminium- und Eisen–Mangan-Legierungen untersucht worden. Bei den beiden ersten Systemen, die in dem untersuchten Konzentrationsgebiet (d. h. von 0 bis 8,4 % Si bzw. 10,5 % Al) Mischkristallbildung besitzen, tritt zunächst mit wachsendem Gehalt an Zusatzmetall eine Zunahme der Magnetostriktion ein, was als Charakteristikum für das Vorhandensein von Mischkristallen anzunehmen ist.

Bei den Eisen–Mangan-Legierungen, die bis nahezu 15 % Manganzusatz untersucht worden sind, tritt außer den Erscheinungen für das Vorhandensein von Mischkristallen eine Unstetigkeit bei etwa 8 % Manganzusatz auf, die durch den Schnitt der Ar_2-Kurve (bei Zimmertemperatur), d. h. durch das Auftreten der allotropen Umwandlung beim Eisen zu erklären ist. Mit zunehmendem Mangangehalt wird die Magnetostriktion der Legierung kleiner, bis sie bei 12,3 % bereits verschwindet, da die Magnetisierungsintensitäten ebenfalls kleiner werden und schnell auf den Nullwert abfallen.

Immerhin läßt dieses gesamte Beobachtungsmaterial bereits auf eine große Empfindlichkeit der Magnetostriktion gegenüber konstitutionellen Einflüssen schließen.

Berlin-Charlottenburg, im Juni 1928.

Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektren.

VII. Allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate*.

(Zugleich Bemerkungen zu einer Arbeit von Aoyama, Kimura und Nishina**.)

Von **Otto Stelling** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Nach einer kurzen Beschreibung der angewendeten Methode und einer Diskussion der von verschiedenen Forschern benutzten Meßmethoden wird eine Übersicht über die bei den Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor gefundenen Resultate gegeben. Schließlich werden die Verschiebungen der Absorptionskanten theoretisch erörtert und die von Aoyama, Kimura und Nishina gegen die Ansichten des Verfassers vorgeführten theoretischen Betrachtungen besprochen. Die Verschiebungen der Absorptionskanten werden in Zusammenhang gesetzt mit der Variation von Ionenabstand, Gittertypus und Elektronenkonfiguration der Kationen (Deformation).

Von Bergengren*** und Lindh*** ist zum erstenmal nachgewiesen worden, daß das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum eines Elementes keine vollkommen additive Atomeigenschaft ist. Vielmehr gibt es einen gewissen Zusammenhang zwischen dem Wellenlängenwert der Kante und dem Bindungszustand des Atoms (Lindh). Der Verfasser hat eine Reihe Untersuchungen durchgeführt, um diesen Zusammenhang näher zu studieren. Obwohl die Resultate dieser Untersuchungen in der Hauptsache schon früher veröffentlicht worden sind (VI), dürfte es jedoch zweckmäßig sein, durch eine kurze allgemeine Übersicht der gefundenen Tatsachen diese den Physikern leichter zugänglich zu machen, insbesondere, da eine neulich erschienene Abhandlung über dasselbe Thema mir Anlaß zu einigen Bemerkungen gibt**.

Lindh hat für den Fall der leichteren Elemente gefunden, daß mit steigender Valenz des absorbierenden Atoms dessen Absorptionskante

---

* Die vorliegende Arbeit, deren Veröffentlichung wegen äußeren Umständen verspätet worden ist, ist schon seit längerer Zeit geschrieben worden. Über frühere Arbeiten vgl. I. ZS. f. anorg. Chem. **131**, 48, 1923; II.—IV. ZS. f. phys. Chem. **117**, 161, 175, 194, 1925; V. Chem. Ber. **60**, 650, 1927; VI. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra. Lund, Mai 1927 (sie werden als I, II usw. zitiert).

** ZS. f. Phys. **44**, 810, 1927.

*** J. Bergengren, C. R. **171**, 624, 1920; ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920; A. E. Lindh, C. R. **172**, 1175, 1921; **175**, 25, 1922; ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921; **31**, 210, 1925; Arkiv f. Mat., Astron. och. Fys. **18**, Nr. 14, 1924.

gegen längere Wellen verschoben wird. Er fand aber auch Andeutungen dafür, daß die Größe dieser Verschiebungen nicht nur durch die Valenz bestimmt wird, sondern daß verschiedene Radikale verschieden große Einwirkungen ausüben. Um dieses näher zu prüfen, hat der Verfasser Untersuchungen hauptsächlich an den Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor* durchgeführt und es sollen im folgenden nur die bei diesen Elementen gefundenen Regelmäßigkeiten besprochen werden.

1. Methodik. Betreffs der experimentellen Einzelheiten sei auf die früheren Veröffentlichungen des Verfassers verwiesen**. Hier sei nur bemerkt, daß eine Metall-Röntgenröhre und ein Vakuumspektrograph für relative Messungen (beide nach Siegbahn) verwendet wurden. Die Spaltweite betrug bei allen Untersuchungen 0,1 mm. Der Spalt wurde bei den Phosphor- und Schwefeluntersuchungen mit einem Goldschlägerhäutchen, bei den Chloruntersuchungen, da die Goldschlägerhaut sich als chlorhaltig erwies, mit schwarzem, chlorfreiem Carbonpapier bedeckt. Für die Phosphoruntersuchungen war der Spektrographenradius 125,2 mm, für die anderen dagegen 121,0 mm.

Bei den Untersuchungen des Verfassers sind folgende Referenzlinien verwendet worden. Für die Phosphoruntersuchungen die $PK\beta_1$-Linie (von Calciumphosphat auf Kupferantikathode emittiert) mit $\lambda = 5785{,}1$ X-E.***, für die Schwefeluntersuchungen die $SK\beta_1$-Linie (von $CaSO_4$ auf Cu emittiert) mit $\lambda = 5021{,}3$ X-E.; für die Chloruntersuchungen die $ClK\beta_1$ (von KCl auf Cu-Antikathode emittiert) mit $\lambda = 4394{,}1$ X-E. Die Angaben sind sehr wichtig, weil, wie von Lindh und Lundquist gezeigt ist, die Wellenlängen der benutzten Emissionslinien von der chemischen Natur der emittierenden Substanz abhängig sind.

Für die Phosphor- und Schwefeluntersuchungen habe ich als reflektierenden Kristall Zucker in dritter Ordnung verwendet, für die Chloruntersuchungen dagegen Kalkspat in erster Ordnung. Für die Reflexionswinkel und die Dispersion erhalten wir für die genannten Elemente die in der Tabelle 1 angegebenen Werte. Hier steht unter „Dispersion" die Anzahl X-E., die 0,1 mm auf der Platte entspricht. Wir sehen daraus, daß die Dispersion bei allen Untersuchungen etwa gleich groß ist. Lindh hat bei seinen Untersuchungen von Schwefelverbindungen auch Zucker verwendet, bei seinen Chloruntersuchungen dagegen Gips in erster Ordnung. Hierdurch wird zwar die Kante etwas schärfer, die Dispersion aber so viel kleiner, daß Lindh nicht die kleineren Differenzen hat nachweisen können. In den von Lindh benutzten Anordnungen (für die Chloruntersuchungen) entspricht 0,1 mm etwa 6 X-E.

Tabelle 1.

Element	Kristall	Winkel	„Dispersion"
Phosphor	Zucker	54° 40′	1,6
Schwefel	Zucker	45° 10′	2,0
Chlor	Kalkspat	46° 20′	1,6

* Einige Untersuchungen von Kaliumverbindungen werden bald veröffentlicht. Vgl. VI. und die Abhandlung von Lindh, Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik l. c.

** Vgl. auch Lindh l. c.

*** Eigentlich sollte man jetzt mit dem genaueren Wert rechnen, die Differenzen werden aber dadurch ja nicht beeinflußt.

Aoyama, Kimura und Nishina haben in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung* von Chlorverbindungen Zucker in dritter Ordnung verwendet. Die „Dispersion", wie oben berechnet, wird für diesen Kristall 2,1. Zwar wird die Kante durch Verwendung von Kalkspat als Gitter sehr gekrümmt. Dies macht aber bei dem Auswerten der Platten nichts, wenn man nur immer auf derselben Höhe mißt. Bei meinen Untersuchungen ist dies dadurch ermöglicht, daß in der Kassette zwei horizontale Spitzen eingesetzt sind.

Die Absorptionsschichten wurden zwischen Spalt und Kristall gesetzt, im allgemeinen auf den Strahlenschutz. Von festen Substanzen wurden sie in der Weise hergestellt, daß die in einem Achatmörser feingepulverte Substanz in ein Stück schwarzes Seidenpapier oder Carbonpapier eingerieben wurde.

Die Schichtdicke variiert von Substanz zu Substanz und beträgt im Durchschnitt einige Milligramm pro cm^2. Schichten von wasserfreien, hygroskopischen Substanzen oder solchen, die durch gewöhnliche feuchte Luft zersetzt werden, sind in einer trockenen oder indifferenten Atmosphäre hergestellt worden. Die Absorptionsschichten flüssiger Substanzen bestehen aus einem mit der Flüssigkeit getränkten Stück Papier, das zwischen Goldschlägerhäutchen oder Carbonpapierstückchen gepreßt wird.

Bei der Herstellung der Absorptionsschichten und bei der Exposition muß man darauf bedacht sein, daß nicht etwaige Zersetzungen eintreten. Um die Substanzen gegen Zersetzungen wegen des Vakuums zu schützen, kann man die Substanz in irgend einer Weise einbetten. Eine Art, durch welche man sich von dem Vorhandensein einer solchen Zersetzung überzeugen kann, ist, daß man von derselben Absorptionsschicht mehrere Aufnahmen in einer Folge macht und die erhaltenen Platten miteinander vergleicht. Entstehen bei der Zersetzung Verbindungen mit anderer Konstitution, wird dies im allgemeinen unmittelbar in dem Aussehen der Kante wiedergefunden. Entweder entsteht ein sehr flacher Absorptionssprung (z. B. bei AgCl) oder es entstehen mehrere voneinander getrennte Kanten (vgl. z. B. die kristallwasserhaltigen Chloride). Das Fortschreiten einer solchen Zersetzung kann man durch fortlaufende Expositionen verfolgen.

Auch wenn der Absorptionssprung, sehr ausgeprägt ist, ist es schwer, die Platten im Komparator zu messen. Die Kanten sind wegen des großen Winkels nicht vollkommen scharf und werden durch die Vergrößerung im Komparator verwischt. Ich habe deshalb sämtliche Platten photometriert und die Photometerkurven ausgemessen. In bezug auf das Ausmessen der Röntgenabsorptionskanten haben verschiedene Forscher verschiedene Auffassungen und haben auch verschiedene Methoden benutzt. Hierdurch werden die Messungen nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Im Komparator mißt man nach Coster den Abstand zwischen Referenzlinie und „der plötzlichen Änderung des Schwärzungsgradienten"**. Beim Ausmessen von Photometerkurven mißt man den Abstand zwischen Referenzlinie und Inflexionspunkt der Photometerkurve. So hat Lindh seine Platten gemessen (bei den Phosphor-, Chlor- und Schwefelunter-

* ZS. f. Phys. **44**, 810, 1927.

** D. Coster, ebenda **25**, 83, 1924.

suchungen) und auch der Verfasser. Coster korrigiert den im Komparator gemessenen Abstand für die halbe Spaltweite. Bei der Ausmessung von Absorptionslinien mißt er bis zu der Mitte von diesen. Aoyama, Kimura und Nishina betrachten sämtliche Absorptionskanten als Linien und messen deshalb bis zu der Mitte von diesen (vgl. weiter unten).

Die Messungen im Komparator von verschiedenen Forschern sind wahrscheinlich nicht unmittelbar miteinander vergleichbar, was aus einer Vergleichung der Messungen von Lindh und von Coster hervorgeht. In der Tabelle 2 sind einige ihrer Messungen zusammengestellt. An die direkt gefundenen Resultate hat Coster Korrekturen wegen der Spaltweite angebracht, Lindh dagegen nicht, jedoch stimmen die Messungen gut (mit Ausnahme von Titan, vgl. Lindh l. c.). Dieses Ergebnis muß wohl so gedeutet werden, daß Lindh auf den Inflexionspunkt der Schwärzungskurve einstellt, während Coster den Anfangspunkt des Abfalls der Kurve bestimmt*.

Tabelle 2.

Substanz	Lindh	Coster	Differenz
Titan	2491,2	2484,0	7,2
Titandioxyd	2482,6	2482,9	— 0,3
Kaliumchromat	2060,0	2059,1	0,9
Kaliumbichromat (Natriumbichromat)	2059,5	2059,5	—
Manganosulfat	1889,3	1889,2	0,1
Kaliumpermanganat	1886,3	1886,0	0,3

Beim Ausmessen von Absorptionslinien kann man entweder den Abstand bis zu der Mitte der Linie (also gerade wie beim Ausmessen von Emissionslinien) oder bis zu deren langwelligen Kante bestimmen. Solange man über die Natur dieser Linien nichts Sicheres weiß, kann man nicht sagen, ob die eine oder die andere Art der Messung die richtige ist. Jedoch scheint es mir unzweckmäßig zwischen den beiden Arten von Absorptionstypen zu unterscheiden, denn es gibt sicherlich auch Übergangstypen. Von den von mir untersuchten etwa 200 verschiedenen Substanzen (entsprechend etwa 600 Platten) gibt es viele, die ausgesprochene Absorptionslinien geben, andere, die nur reine Kantenabsorption zeigen, auch, wie es scheint, bei ziemlich großen Variationen der Schichtdicken. Man kann also nach meiner Ansicht nicht, wie es Aoyama, Kimura und Nishina meinen, sicher behaupten, „daß man mit geeigneter Schicht-

* Vgl. F. K. Richtmyer, Phys. Rev. (2) **23**, 760, 1924; **26**, 724, 1925.

dicke statt Kanten immer weiße Linien erhält"*. Wenigstens müssen diese Verhältnisse zuerst näher untersucht werden. Bis wir bessere Kenntnisse von den Elementarakten, die diesen Linien entsprechen, haben und ganz besonders die Regelmäßigkeiten für die Variation der Linienbreite kennen, scheint es mir also am besten, sämtliche Messungen auf die langwellige Kante der Linien zu beziehen, d. h. sie analog wie die reinen Kanten auszumessen. Dazu kommt, daß man leicht Fehler macht, wenn man die Mitte der Linien mißt, denn diese sind auf der langwelligen Seite schärfer und der Absorptionssprung ist hier größer als auf der kurzwelligen. Kennt man die Linienbreite, ist es ja einfach, die entsprechenden Korrekturen nachher anzubringen**.

II. Übersicht über die experimentellen Ergebnisse.

1. Untersuchungen von Phosphorverbindungen***. Die Untersuchungen umfassen sowohl drei allotrope Modifikationen des Elementes wie einige dreiwertige und eine ganze Reihe fünfwertiger Verbindungen. In der Tabelle 3 sind die für die verschiedenen Typen von Verbindungen gefundenen Wellenlängenwerte zusammengestellt. Die Differenzen sind im Verhältnis zum Phosphor in den Phosphaten in Wellenlängenmaß berechnet.

Tabelle 3.

Verbindungstypus	λ in X-E.	$\Delta\lambda$	Verbindungstypus	λ in X-E.	$\Delta\lambda$
$(RO)_3PO$	5750,7	—	$(RN)_3PO$	5756,5	5,8
$(RO)_2HPO$	5754,1	3,4	$(RC)_3PS$	5763,2	12,5
$(RO)H_2PO$	5757 5	6,8	$RO(RC)(H)PO$ . .	5758,1	7,4
$(RO)_2(RC)PO$ . . .	5755,1	4,4	$(RO)_3P$	5759,9	9,2
$(RO)(RC)_2PO$ . . .	5759,1	8,4	$(RC)_3P$	5767,6	16,9
$(RC)_3PO$	5760,4	9,7	$(RO)Cl_2P$	5760,2	9,5
$(RC)_4POR$.	5763,0	12,3	$(RC)_3P,CuCl$ . . .	5764,5	13,8
$(RN)(Cl)_2PO$	5758,8	8,1	$(RO)_3P,CuCl$ . . .	5758,9	8,2
$(RN)(RO)(Cl)PO$.	5755,9	5,2	P (violett)	5771,4	20,7
$(RN)(RO)_2PO$ . . .	5751,2	0,5	P (schwarz)	5771,5	20,8
$(RN)_2(RO)PO$ . . .	5754,1	3,4	P (weiß)	5776,9	26,2

* Über die Variation des Kantentypus mit der Schichtdicke sind jetzt orientierende Untersuchungen im Gange.

** Zu den Messungen von Aoyama, Kimura und Nishina möchte ich noch bemerken, daß es mir eigentümlich erscheint, daß bei den Chloruntersuchungen die Linienbreiten nur für die langwelligen Linien angegeben sind, nicht aber für die kurzwelligen. Diese haben oft Kantenstruktur und es ist mir deshalb nicht ganz klar, wie die Verfasser die Messungen ausgeführt haben.

*** Vgl. I. und II. sowie VI., wo die früheren Messungen von Bergengren und Lindh besprochen sind.

Aus der Tabelle geht hervor, daß weißer Phosphor die langwelligste Kante gibt, während violetter und schwarzer Phosphor eine etwas kurzwelligere Kante aufweist. Es zeigt sich also ein deutlicher Einfluß der Allotropie, gerade wie früher Lindh gefunden hat.

Alle untersuchten Metallphosphate, saure wie neutrale, geben dieselbe Kante, so auch Salze großer organischer Basen. Die übrigen untersuchten fünfwertigen Verbindungen können wir uns in der Weise entstanden denken, daß die O-Atome in dem PO_4-Radikal durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen haben im allgemeinen ganz andere Absorptionskanten wie die Phosphate. Die Anzahl umgebender Gruppen (d. h. die Valenz) ist jedoch bei diesen Verbindungen konstant. Bei den Untersuchungen dieser verschiedenen Typen von Verbindungen hat es sich ergeben, daß es nur die Natur der direkt an dem absorbierendem Atom gebundenen Atome ist, die die Lage der Kante bestimmt. So geben z. B. die verschiedenen untersuchten Phosphinsäuren $(RC)PO_3H_2$, d. h. Verbindungen in denen ein O-Atom des Radikals PO_4 gegen ein organisches Radikal vertauscht ist, dieselbe Kante. Wenn anstatt eines Atoms mehrere vertauscht werden, wird die Verschiebung der Kante größer, d. h. die fortschreitende Substitution wirkt immer in derselben Richtung.

Von dreiwertigen Phosphorverbindungen habe ich nur zwei Typen untersucht, nämlich

I.	II.
RO	RC
RO P	RC P
RO	RC

Von Typus I habe ich zwei verschiedene Verbindungen gemessen, und zwar die neutralen Propyl- und Phenylester der phosphorigen Säure. Diese beiden Substanzen sind als Flüssigkeiten untersucht worden. Bei dreiwertigem Phosphor finden wir aus den in der Tabelle mitgeteilten Messungen, daß eine Vertauschung von drei P — O-Bindungen gegen drei P—C-Bindungen eine Verschiebung in der Lage der Kante von 7,7 X-E. hervorruft. Bei den fünfwertigen Verbindungen erhalten wir die entsprechende Differenz zu 9,7 X-E. Die Differenz zwischen

RO		RO
RO P	und	RO PO
RO		RO

beträgt 9,2 X-E. Die dreiwertige Verbindung gibt die langwelligste Kante.

Wird an die genannten dreiwertigen Verbindungen Kupferchlorür angelagert, so finden wir, daß durch die Addition die Kante härter geworden ist. Die Verschiebungen sind für die beiden Typen verschieden groß.

Die Schlußfolgerungen, die wir aus den mitgeteilten Untersuchungen ziehen können, können wir zusammenfassend in folgender Weise ausdrücken:

Von allen untersuchten Substanzen gibt keine eine weichere Kante als der elementare Phosphor.

Verbindungen, die das absorbierende Atom in demselben Radikal enthalten, geben auch dieselbe Kante, d. h. die Wellenlänge der Kante hängt nur davon ab, welche Atome oder Atomgruppen direkt an das Phosphoratom gebunden sind. Sowohl Anzahl, wie Art von diesen ist dagegen von größter Bedeutung. Eine bestimmte Substitution entspricht in einigen Fällen einer bestimmten Differenz der Wellenlänge der Kante, unabhängig davon, in welchem Molekül die Substitution gemacht wird. In anderen dagegen ist dies nicht der Fall, sondern es wird die durch die Substitution hervorgerufene Differenz von den anderen im Molekül enthaltenen Gruppen beeinflußt. Überall zeigt sich aber mit Regelmäßigkeit, daß mit steigender Anzahl neueingeführter Atome oder Atomgruppen die Verschiebung größer wird, d. h. zwei Atome bewirken eine größere Verschiebung als eines, drei eine größere als zwei usw.

Betreffs der Richtungen der Verschiebungen ist zu bemerken, daß die Phosphatgruppe die härteste Kante von allen untersuchten Verbindungen gibt. Als nächste kommen die Verbindungen, in denen Stickstoff direkt am Phosphor gebunden ist, danach solche mit Wasserstoff, Kohlenstoff und Chlor. Die Chlorverbindungen sind jedoch wegen der Art der gewählten Verbindungen mit den übrigen nicht ganz vergleichbar. Wir erhalten folgende Reihe:

$$\text{hart} \quad O \rightarrow N \rightarrow H \rightarrow C\,(\rightarrow Cl?) \quad \text{weich.}$$

Ob diese Reihe allgemein ist, oder nur für die gemessenen Substanzen gilt, muß näher untersucht werden.

2. Untersuchungen von Schwefelverbindungen*. Die Messungen des Verfassers und diejenigen von Lindh sind vollkommen vergleichbar, wie aus der Tabelle 4 hervorgeht.

---

* In dieser Zusammenstellung habe ich auch die Resultate von Lindh (Diss.) berücksichtigt.

Lindh hat sowohl rhombischen wie monoklinen Schwefel untersucht und dieselbe Kante gefunden. Es gibt aber viele Tatsachen, die dafür sprechen, daß dies Resultat nicht sicher beweist, daß wirklich die beiden Modifikationen dieselbe Absorptionskante haben, denn monokliner Schwefel ist ja bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil (vgl. III).

Tabelle 4.

Substanz	Wellenlänge		Differenz
	Lindh X-E.	Stelling X-E.	
Rhomb. Schwefel . .	5008,6	5008,7	— 0,1
Magnesiumsulfid . . .	5005,6	5005,3	+ 0,3
Cadmiumsulfid . . .	5007,5	5007,8	— 0,3
Diphenylsulfon . . .	4993,4	4993,4	+ 0,0
Natriumsulfat	4987,8	4988,1	— 0,3
Kaliumsulfat	4988,4	4987,9	+ 0,5

Von zweiwertigen Verbindungen sind teils einige Sulfide, teils einige Rhodanide und teils einige rein organische Verbindungen untersucht worden. Die Resultate finden sich in den Tabellen 5 bis 7.

Tabelle 5.

	Verbindungstypus	Substanz	Wellenlänge X-E.
L*	Me_2S	Schwefelwasserstoff (gasf.)	5007,1
L		Natriumsulfid	5009,6
L		Silbersulfid	5010,1
S*	MeS	Berylliumsulfid	5002,2
S		Magnesiumsulfid	5005,3
L		Calciumsulfid	5006,6
L		Bariumsulfid	5007,5
L		Zinksulfid	5005,3
S		Cadmiumsulfid	5007,8
S		Manganosulfid	5005,5
L		Ferrosulfid	5011,4
L		Kobaltosulfid	5010,9
S		Nickelsulfid	5011,3
L		Cuprisulfid	5011,3
L	Me_2S_3	Chromtrisulfid	5011,7
L		Antimontrisulfid	5009,9
L		Wismutsulfid	5010,3
L	MeS_2	Molybdändisulfid	5009,9
L		Zinnsulfid	5011,3
L	Me_2S_5	Antimonpentasulfid . . .	5010,8

Es zeigt sich, daß die Sulfide im allgemeinen verschiedene Absorptionskanten geben, d. h. die verschiedenen Metallatome üben verschieden große

* L = von Lindh, S = vom Verfasser gemessen.

Einflüsse auf die Lage der Kante aus. Dies wird aber näher im theoretischen Teile besprochen*.

Tabelle 6.

	Substanz	Wellenlänge X.E.
L	Ammoniumrhodanid . . .	5007,5
L	Natriumrhodanid	5008,0
S	Kaliumrhodanid	5007,0
L	Calciumrhodanid	5007,4
L	Bariumrhodanid	5007,6
L	Quecksilberrhodanid . . .	5007,6
L	Bleirhodanid	5007,0
L	Cuprorhodanid	5005,8
L	Silberrhodanid	5005,0
S	Cadmiumrhodanid	5005,1
S	Guanidinrhodanid	5006,2
S	Cuproäthylmerkaptid . .	5005,8
S	Cadmiumäthylmerkaptid .	5005,8

Tabelle 7.

	Substanz	Wellenlänge X.E.
L	Phenylthioglykolsäure . .	5005,8
L	Thiodiglykolsäure	5006,4
S	Benzylrhodanid	5005,8
S	β-Naphthylsenföl	5007,8
L	Schwefelkohlenstoff . . .	5011,4
S	Thioäpfelsäure	5007,0

Mit Ausnahme von Cupro-, Cadmium und Silberrhodanid geben sämtliche untersuchten Rhodanide dieselbe Absorptionskante. Dies ist so zu deuten, daß die genannten drei Metalle eine besonders große Einwirkung auf die Lage der Kante haben, denn die entsprechenden Merkaptide liefern dieselben Werte wie die Rhodanide. Die rein organischen Verbindungen geben alle dieselbe Kante, wenn das Atom einfach gebunden ist. Ist aber Schwefel zweifach an ein Radikal gebunden, wie im Senföl, erhalten wir eine andere Kante. Die Natur des organischen Radikals scheint keine nachweisbare Einwirkung auf die Lage der Kante zu haben. Schwefel, teils an Wasserstoff, teils an ein organisches Radikal gebunden, gibt eine etwas weichere Kante, als wenn er nur an Kohlenstoff gebunden ist.

* Aoyama, Kimura und Nishina haben auch einige Schwefelverbindungen untersucht. Diese Untersuchungen geben zwar zu manchen Ausstellungen Anlaß, jedoch sehe ich bis zum Erscheinen der angekündigten Abhandlung von Chistiansen davon ab. Vgl. VI.

Analog gebaute Verbindungen mit vierwertigem Schwefel geben dieselbe Kante. Die von Lindh als vierwertig bezeichneten Sulfite, haben nach den Untersuchungen des Verfassers* nicht diese Konstitution, sondern sind als sechswertige Verbindungen anzusehen. Die Resultate der Untersuchungen sind in der Tabelle 8 mitgeteilt.

Tabelle 8.

	Substanz	Wellenlänge X-E.	Diff.
L	Schwefeldioxyd (gasf.) . .	5004,5	6,8
S	1-1-Dinaphthylsulfit	4997,7	—
L	Phenylsulfoxyessigsäure . .	5001,6	
L	Diphenylsulfoxyd	5001,9	4,2
L	Dimethylthetindicarbonsäure	5002,2	

Für die Verhältnisse bei den sechswertigen Schwefelverbindungen gelten dieselben Regelmäßigkeiten wie für die anderen. So geben auch hier alle Verbindungen von demselben Typus dieselbe Kante. Die Sulfate, sowohl die sauren als auch die neutralen haben einen gemeinsamen Wert der Kante, so auch die untersuchten Sulfonate und die Sulfone, ohne daß verschiedene organische Radikale verschieden große Einflüsse ausüben. Die Resultate sind in den Tabellen 9 bis 10 zusammengestellt. Als Mittelwert für die Sulfate ergibt sich $\lambda = 4988{,}0$ X-E.

Tabelle 9.

	Substanz	Wellenlänge X-E.
L	Sulfondiessigsäure	4994,2
L	Phenylsulfonessigsäure	4994,1
S	Diäthylsulfon	4993,6
S	Diphenylsulfon	4993,4
S	Methylendiäthylsulfon	4993,8
	Mittelwert:	4993,8

Tabelle 10.

	Substanz	Wellenlänge X-E.
S	Methylsulfonsaures Kali	4992,0
S	Phenylsulfonsaures Natron . . .	4992,3
S	Naphthylsulfonsaures Natron . .	4992,2
	Mittelwert:	4992,2

Zusammenfassend können wir die bei Schwefel gefundenen Resultate in folgender Weise darstellen.

* Vgl. VI.

Mit steigender Valenz des Schwefels wird seine Kante härter. Außer von der Valenz hängt die Wellenlänge auch von der Natur der an Schwefel gebundenen Gruppen ab, was sowohl für zwei- wie für vier- und sechswertige Verbindungen nachgewiesen ist.

Aus den Untersuchungen zweiwertiger Verbindungen geht unter anderem hervor, daß verschiedene Metallatome verschieden große Einflüsse auf die Lage der Kante haben. Es gibt einige Sulfide, deren Kanten weicher sind als diejenige des Elementes (vgl. Phosphor). Schwefel, in verschiedene organische Verbindungen eingehend, gibt bei konstanter Valenz eine konstante Wellenlänge der Absorptionskante jedoch nur, wenn er einfach gebunden ist. Ein an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenes Schwefelatom zeigt eine weichere Kante. Von kohlenstoffhaltigen Radikalen ist auch die Cyangruppe untersucht, und es wurde gefunden, daß sie dieselbe Einwirkung ausübt wie die gewöhnlichen organischen Gruppen. Wasserstoff und Kohlenstoff an zweiwertigen Schwefel gebunden, haben etwa dieselbe Einwirkung auf die Lage der Kante.

Von allen untersuchten Verbindungen geben die Sulfate die kurzwelligsten Kanten. Die Wellenlänge dieser Kante ist von dem Kation unabhängig. Die sauren und die neutralen Sulfate zeigen deshalb identische Kanten.

Die Anzahl untersuchter Verbindungstypen ist noch zu klein, um es möglich zu machen, die Einwirkungen von Substitutionen in verschiedenen Valenzstadien miteinander zu vergleichen. Es sei nur genannt, daß die Substitution von zwei Sauerstoffatomen in $(\overset{IV}{S}O_3)$ gegen zwei organische Radikale eine etwas kleinere Einwirkung hat, als wenn die Substitution in $(\overset{VI}{S}O_4)$ ausgeführt werde*. Die Verschiebungen gehen in derselben Richtung.

3. Untersuchungen von Chlorverbindungen. Die Untersuchungen von Chlorverbindungen sind, wie oben erwähnt wurde, mit größerer Dispersion durchgeführt als bei Lindh; deshalb sind unsere Messungen nicht direkt vergleichbar**. Nachdem ich meine Untersuchungen

---

* Vgl. die bei Phosphor gefundenen gleichartigen Verhältnisse.

** Aoyama, Kimura und Nishina bringen an den Messungen von Lindh Korrekturen von + 1,5 X-E. an, um sie mit den meinigen vergleichbar zu machen. Die einzigen Messungen von Lindh und dem Verfasser, die miteinander verglichen werden können, sind die Mittelwerte für die Chlorate und die Perchlorate. Diese Werte, 4376,9 und 4369,8 von Lindh bzw. 4376,8 und 4370,7 vom Verfasser, sind innerhalb der Fehlergrenzen als identisch zu betrachten. Die Meßfehler von Lindh sind hier schätzungsweise wegen der kleineren Dispersion etwa doppelt so groß wie diejenigen des Verfassers.

schon abgeschlossen und veröffentlicht hatte, erschien die schon mehrmals erwähnte Abhandlung von Aoyama, Kimura und Nishina, die teilweise dasselbe Gebiet umfaßt. Sie benutzen ein anderes Meßverfahren, behaupten aber selbst, daß ihre Resultate mit den meinigen nach Anbringung entsprechender Korrekturen gut übereinstimmen.

Die Resultate, die ich bei meinen Untersuchungen gefunden habe, sind in den Tabellen 11 bis 14 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Substanz	Wellenlänge X.E.	Substanz	Wellenlänge X.E.
$LiCl$, 2 aq	4385,4	$CsCl$	4384,9
$LiCl$	4383,8	$CuCl$	4384,1
$NaCl$	4383,9	$AgCl$	4386,4
KCl	4385,1	NH_4Cl	4385,6
$RbCl$	4385,2		

Tabelle 12.

Substanz	Wellenlänge X.E.		Substanz		Wellenlänge X.E.	
	K_t	K_w			K_t	K_w
$MgCl_2$, 6 aq	4382,6	4385,2	$CeCl_3$		4386,1	—
$CaCl_2$, 6 aq	4384,0	4386,4	$CrCl_3$ (subl.)	K_1	4391,4	—
$CaCl_2$	4384,4	—		K_2	4380,2	—
$SrCl_2$, 6 aq	4383,9	4386,6	$NiCl_2$ (subl.)	K_1	4390,7	—
$BaCl_2$, 2 aq	4383,9	4387,3		K_2	4383,8	—
$MnCl_2$, 4 aq	4385,4	4388,1	$CuCl_2$	K_1	4391,7	—
$FeCl_2$, 4 aq	4382,8	4387,0		K_2	4384,2	—
$NiCl_2$, 6 aq	4383,8	4386,3				

Außer den bei den anderen Elementen gefundenen analogen Ergebnissen sind hier noch einige interessante Tatsachen zu bemerken. Von Röntgenstrahlen verfärbtes Natriumchlorid gibt dieselbe Kante wie ungefärbtes, was vielleicht nicht zu erwarten war. Kristallwasserhaltige Chloride haben eine andere Kante als die entsprechenden wasserfreien Verbindungen. Die wasserhaltigen geben im allgemeinen, wegen teilweiser Entwässerung während der Bestrahlung, zwei Kanten. Die typische Photometerkurve einer solchen Kante ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Die wasserhaltige Verbindung gibt die langwelligere Kante.

Von den in die Tabellen aufgenommenen Verbindungen nehmen die Chloride des Chroms, Nickels und Kupfers ($CrCl_3$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$) eine Sonderstellung ein, indem diese Salze Kanten von einer ganz anderen Struktur zeigen. In der Fig. 2 ist eine Photometerkurve von Chromchlorid (sublimiert) wiedergegeben. Es zeigen sich zwei voneinander

wohl getrennte Absorptionssprünge, zwischen welchen die Intensität der Schwärzung etwa dieselbe ist wie auf der langwelligen Seite. Auf der Platte sieht man eine weiße Linie, auf deren kurzwelligen Seite eine Kante (oder eine zweite Linie) liegt. Für die verschiedenen Verbindungen finden wir etwa denselben Wert der langwelligen Kante (K_1-Kante). Zu bemerken ist die kleine Wellenlänge der kurzwelligen Kante (K_2-Kante) des Chromchlorids. Die Wellenlänge dieser Kante ist die kleinste, die bei Verbindungen mit einwertigem Chlor gefunden ist. Die K_1-Kante dieser drei Substanzen stimmt beinahe mit der langwelligsten Kante (4393,8 X-E.) überein, die Lindh an elementarem, gasförmigem Chlor gefunden hat. Der Unterschied zwischen den kurzwelligen Kanten (4381,6 X-E. für Chlor) ist auch nicht groß, besonders beim Chromchlorid. Das Aussehen der „Chlor-Platte" von Lindh ist auch dasselbe wie das hier beschriebene. Deswegen könnte man annehmen, daß diese Struktur

Fig. 1.

Fig. 2.

durch das Vorhandensein von gasförmigem Chlor bedingt ist, das durch Dissoziation entstanden. Dies würde sich dann am besten beim Kupferchlorid zeigen. Um zu untersuchen, ob es der Fall sei, wurde eine Absorptionsschicht von Kupferchlorid direkt auf den Spalt gesetzt und es wurden fünf Platten nacheinander mit derselben Schicht exponiert. Beim Abbrechen der Exposition wurde jedesmal der Spektrograph mit getrockneter Luft gefüllt. Es zeigte sich keine Differenz in den Intensitätsverhältnissen der beiden Kanten, obwohl die Absorptionsschicht am Anfang der letzten Exposition bereits während sechs Stunden den Wirkungen der Strahlung und des Vakuums ausgesetzt war. Wäre die Struktur der Kanten durch Zersetzung bedingt, müßte diese schnell vor sich gehen, denn schon nach anderthalb Stunden entsteht eine intensive Kante des „Zersetzungsproduktes". Wir müßten dann erwarten, daß die Zersetzung in sechs Stunden bedeutend weiter geht, wodurch sich das Intensitätsverhältnis der beiden Kanten ändern müßte. Es ist natürlich möglich, daß sich ein Gleichgewicht einstellt, jedoch kann es kein Dissoziations-

gleichgewicht sein, denn die Pumpen arbeiteten die ganze Zeit, so daß evtl. gebildetes Chlor weggeführt worden wäre. Eine mögliche Erklärung des Phänomens ist in Abteilung III gegeben*.

Vielleicht ist auch hervorzuheben, daß bei einigen Platten von kristallisiertem Nickelchlorür ($NiCl_2 + 6\,aq$) eine schwache Andeutung der Absorptionslinie 4390,7 zu sehen ist, wahrscheinlich von teilweise entwässerter Substanz herrührend.

Eine Struktur, die in vielen Hinsichten der hier behandelten ähnelt, finden wir bei einer ganzen Reihe komplexer Chlorverbindungen, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen.

Es war von größtem Interesse zu untersuchen, ob sich röntgenspektroskopisch ein Unterschied zwischen ionogen und nicht ionogen gebundenem Chlor nachweisen läßt. Zu diesem Zwecke wurde von dem Verfasser eine ganze Reihe von komplexen Chlorverbindungen von Kobalt und Chrom untersucht; die Resultate sind schon im Auszug veröffentlicht**. Nach den rein chemischen Eigenschaften der komplexen Verbindungen zu urteilen, scheint eine große Differenz in der Bindungsart des Chlors in einer komplexen Verbindung zu bestehen, je nachdem das Atom als Bestandteil des komplexen Ions eingeht oder nicht, d. h. je nachdem es nichtionogen oder ionogen gebunden ist. Betreffs der Absorptionskanten war zu erwarten, daß ionogen gebundenes Chlor eine Kante von etwa derselben Wellenlänge wie die Kante des entsprechenden einfachen Chlorids geben sollte oder richtiger eine Kante etwa wie das entsprechende kristallwasserhaltige Salz. Für das nichtionogen gebundene Chlor hätte man dagegen eine Kante zu erwarten, die ungefähr mit derjenigen des elementaren Chlors zusammenfiel. Für die erstgenannte Kante zeigte sich auch in Wirklichkeit, daß die gemachte Annahme richtig war, und das gilt eigentlich auch für das nichtionogen gebundene Chlor. Es wurden nämlich für diese Atome immer zwei Kanten erhalten, gerade wie es Lindh für elementares Chor schon nachgewiesen hatte. Für Verbindungen, die sowohl ionogenes wie nichtionogenes Chlor enthalten, wurden auch zwei Kanten gefunden. Das Aussehen der Kanten war gerade dasselbe wie dasjenige der Kupfer-, Nickel- und Chromchloride, d. h. eine scharfe langwellige Absorptionslinie und eine kurzwelligere Kante. Die Intensitätsverhältnisse dieser beiden Absorptionssprünge variierten von Verbindung zu Verbindung und sie werden in einer späteren Untersuchung näher

* Versuche, gleichartige Struktur bei anderen Verbindungen zu finden, sind im Gange.

** Vgl. V und VI.

beobachtet und beschrieben. Die gefundenen Wellenlängenwerte sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13.

Substanz	Wellenlänge X.E.	
	K_1	K_2
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	—	4385,6
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	4391,8	4384,6
$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	4391,7	4384,0
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ 1 : 6	4392,3	4384,0
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ 1 : 6 .	4392,4	4383,9
$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ 1 : 6 . . .	4391,8	4382,6
$[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$ 1 : 6 . .	4392,0	4382,8
$[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$ 1 : 2 . .	4390,2	4382,8
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ 1 : 6 . .	—	4384,8
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	—	4386,3
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	—	4384,4
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ 1 : 6	4391,5	4384,0
$[Cr(NH_3)_3Cl_3]$	4390,7	4382,9
$[Cr(Pyr)_3Cl_3]$	4390,7	4382,9

Für eine nähere Diskussion der Resultate sei auf die früher erschienenen Abhandlungen hingewiesen*. Hier seien nur einige Hauptpunkte hervorgehoben. Es zeigt sich, daß die langwellige Kante für alle Kobaltverbindungen mit Ausnahme von cis-Dichloro-tetrammin-kobaltidithionat $(1:2\,[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6)$ denselben Wellenlängenwert hat. Es zeigt sich also hier eine deutliche Einwirkung der cis-trans-Isomerie (nach den Vorstellungen Werners). Diese sehr interessante Tatsache ist jetzt Gegenstand einer eingehenden Untersuchung, die auch auf die Platinverbindungen sowie auf die organischen cis-trans-isomeren Chlorverbindungen ausgedehnt wird. Bei den Chromverbindungen scheinen die Verhältnisse analog zu sein. Verbindungen, in denen das Chlor in das negative Ion komplex eingeht, geben Kanten von im großen und ganzen demselben Aussehen. Ich habe schon einige derartige Manganverbindungen untersucht, sehe aber bis zur Fertigstellung einiger anderen gleichartigen Untersuchungen von der Wiedergabe der Resultate ab. Wie ich schon erwähnt habe, haben Aoyama, Kimura und Nishina auch einige Chlorverbindungen gemessen. Außer einigen von mir schon untersuchten komplexen Kobaltverbindungen haben sie auch die beiden Platinverbindungen $K_2(PtCl_6)$ und $K_2(PtCl_4)$ untersucht. Sie finden auch für diese Salze zwei Kanten, deren Wellenlängen jedoch durchgehend kleiner sind.

* Vgl. V. und VI.

Für die untersuchten drei organischen Chlorverbindungen (Tabelle 14), habe ich eine gemeinsame Kante erhalten, unabhängig von der Natur des organischen Radikals. Aoyama, Kimura und Nishina haben auch einige organische Verbindungen untersucht. Sie finden für die langwellige Kante auch einen konstanten Wert, finden aber auch eine kurzwelligere Kante. Diese zweite Kante habe auch ich auf meinen Platten gefunden, jedoch früher nicht beschrieben, weil sie bedeutend schwächer ist als die langwelligen Kanten. Diese Kante scheint von der Natur des organischen Restes abhängig zu sein, eine Tatsache, die ich im Zusammenhang mit den Untersuchungen von organischen cis-trans-isomeren Verbindungen auch näher zu untersuchen beabsichtige*.

Tabelle 14.

Substanz	Wellenlänge X-E.
α-Chlorkrotonsäure	4387,2
Chloracetamid	4387,0
o-Chlorbenzoesäure	4386,8

Wenn wir die bei den Chlorverbindungen gefundenen Resultate zusammenfassend darlegen wollen, ist zuerst zu bemerken, daß alle untersuchten Chlorverbindungen härtere Kanten geben als die langwelligste Kante des gasförmigen Elements. Mit steigender Valenz des Elementes wird die Kante stark gegen kürzere Wellen hin verschoben**. Für einwertiges Chlor ist nachgewiesen, daß die Wellenlänge der Kante von der Natur der an das Chloratom gebundenen Atome abhängig ist. Werden in ein Chlorid zwischen das positive und das negative Ion neutrale Moleküle eingelagert, so wird die Kante gegen längere Wellen hin verschoben. Bemerkenswert ist auch das Resultat, daß zwei deutlich getrennte Kanten entstehen, wenn Chlor nichtionogen in ein komplexes Ion eingeht, von denen die langwelligere in der Nähe der langwelligen Kante des Elementes liegt, die kurzwelligste eine Welle von derselben Größenordnung wie ionogenes Chlor hat. Chromchlorid, Nickelchlorid und Kupferchlorid, sowie die organischen Chlorverbindungen geben Kanten mit derselben Struktur. Wenn Chlor in eine organische Verbindung eingeht, ist es für die Wellenlänge der langwelligsten Kante ohne Bedeutung, an welches Radikal es gebunden ist. Dagegen zeigt die kurzwelligste Kante Konstitutionsabhängigkeit. Die Chlorabsorptionskante der Chlorate und Perchlorate ist unabhängig von dem Metallion des Salzes.

* Die schon jetzt bekannten Tatsachen deuten darauf hin, daß man durch nähere Untersuchungen dieser Kanten die Struktur verschiedener organischer Verbindungen, d. h. die Stellung des Chloratoms bestimmen kann. Die Linienbreiten der verschiedenen Substanzen werden auch untersucht.

** Vgl. Lindh, l. c.

III. Theoretische Erörterung.

Die experimentelle Feststellung, daß die *K*-Röntgenabsorptionskante der leichteren Elemente sich mit der chemischen Bindung verändert, bedeutet, daß damit auch der Energiewert des *K*-Niveaus geändert wird.

Daß mit veränderter Valenz die Energie des *K*-Niveaus sich ändert (wenigstens in Ionen), ist leicht zu verstehen, denn die von den äußeren Elektronen auf die *K*-Elektronen ausgeübte abschirmende Wirkung wird mit der Änderung ihrer Anzahl verändert. Mit steigender Anzahl der äußeren Elektronen wird die abschirmende Wirkung größer, d. h. die Energie des *K*-Niveaus wird kleiner. Dem entspricht, daß mit steigender positiver Valenz eines Ions die *K*-Absorptionskante härter wird. Dies ist schon von Wentzel* hervorgehoben und zeigt sich deutlich z. B. bei Chlor. Cl^{7+} gibt eine härtere Kante als Cl^{5+}, dieses Ion wieder eine härtere Kante als Cl^{-} **. Man vergleiche die gefundenen Resultate bei den Perchloraten, den Chloraten und den Chloriden. Wird die Anzahl der Elektronen festgehalten, das äußere Kraftfeld aber dennoch verändert, wie es der Fall ist, wenn ein Ion in verschiedene Gitter eingebaut wird, so müssen wir auch mit einer Änderung des Niveauwertes rechnen. Die Änderungen sind zwar kleiner, jedoch z. B. bei den verschiedenen Chloriden und Sulfiden experimentell vollkommen sicher nachgewiesen worden.

Wenn ein freies, gasförmiges, negatives Ion z. B. in ein Kochsalzgitter eingebaut wird, werden die Elektronenbahnen von den umgebenden positiven Ionen beeinflußt. Es entsteht eine mehrseitige Deformation oder Verzerrung. Hierdurch wird die Abspaltungsarbeit der *K*-Elektronen verändert, und zwar ist eine Erhöhung der Arbeit zu erwarten ***. Vergleicht man die Stärke der Deformation, wie man sie auf Grund der Änderung anderer Eigenschaften beurteilen kann, mit der Variation der Energie der *K*-Elektronen, so findet man, wie der Verfasser schon mehrmals hervorgehoben hat, einen deutlichen Parallelismus in dem zu erwartenden Sinne, indem für Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen mit steigender Deformation eines negativen Ions die Energie des *K*-Niveaus größer wird ****.

---

* Gregor Wentzel, Naturwissensch. **10**, 464, 1922; vgl. R. Swinne, Phys. ZS. **17**, 481, 1916.

** Die Existenz der fünf- und siebenwertigen Ionen ist jedoch zweifelhaft. Vgl. die Refraktionsuntersuchungen von K. Fajans, G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1923.

*** Vgl. auch D. Coster, l. c. und weiter unten.

**** Besonders ist hervorzuheben die große Ähnlichkeit zwischen den hier besprochenen Regelmäßigkeiten und denjenigen für die Refraktionsdaten. Die Verhältnisse bei dem positiven Element Kalium werden demnächst besprochen.

Vor kurzem haben Aoyama, Kimura und Nishina* versucht, die Variation der K-Absorptionskante in Zusammenhang zu bringen mit der Gitterenergie und einer Energie u_2, welche „die Energie ist, die aufgewendet werden muß, um die durch Entfernung eines K-Elektrons aus einem der Ionen verursachten Veränderungen sowohl des Gitterabstandes wie der Elektronenhülle der benachbarten Ionen wieder rückgängig zu machen".

Die Verfasser meinen, daß die Deformationsenergie in einem hochsymmetrischen Gitter (Ionengitter) so klein ist, daß sie nicht ausreicht, um die großen Änderungen der Absorptionskanten zu erklären. Hierzu hat schon Fajans** bemerkt, daß wir über die Größe der Deformationsenergie zurzeit wenig Sicheres aussagen können.

Von den von Aoyama, Kimura und Nishina berücksichtigten Energien u_1 und u_2 (die Gitterenergie und die oben definierte Energie) kennen wir nur u_1. Sie nehmen an, daß auch u_2 in erster Annäherung umgekehrt proportional dem Ionenabstand ist und kommen zu einer Formel

$$K_{\mathrm{MeCl}} - K_{\mathrm{Cl^-}} = a\,u_1$$

für die Differenz der $\left(\frac{\nu}{R}\right)$-Werte für MeCl und freies, gasförmiges Cl-Ion, die für gleichartige Verbindungen von demselben Gittertypus gelten soll. Für diese Formel gibt es jedoch keinen experimentellen Beweis. Sie berechnen $K_{\mathrm{Cl^-}}$ durch Verwendung der Werte für NaCl, KCl, RbCl und NH_4Cl und finden einen sehr rohen Wert von 207,4 für die K-Absorption des freien Cl-Ions***. Hierzu ist zu bemerken, daß die Formel nur für konstanten Gittertypus gilt****, und NH_4Cl kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur im CsCl-Gitter. Vergleichen wir deshalb NH_4Cl und CsCl, so erhalten wir den Wert 208,3 †. Die Verfasser finden für das neutrale Cl-Atom 208,4. Hieraus geht hervor, daß die Formel sicherlich

* l. c.

** ZS. f. Kristallogr. **66**, 341, 1928.

*** Es ist natürlich sehr wichtig, einen Wert für die Kante des freien Ions zu erhalten. Ich hoffe dazu in einer anderen Weise kommen zu können. Wenn man zwischen die positiven und negativen Ionen neutrale Moleküle einlagert, wird natürlich die Einwirkung der Kationen kleiner, und wenn man immer größere Moleküle einlagert, kann man wahrscheinlich einen ziemlich guten Wert für die Kante des freien Ions erhalten.

**** Vgl. Aoyama, Kimura und Nishina, l. c. S. 823, 825.

† Für NH_4Cl berechnet sich nach Born mit $n = 9$ $u_1 = 155$ kcal oder 0,498 in ν/R. Für CsCl geben die Verfasser $u_1 = 0{,}469$ an. Die verwendeten Werte der Absorptionskanten sind $207{,}78_7$ bzw. $207{,}82_0$. Die Berechnung der Gitterenergie nach Born ist selbstverständlich wegen der Struktur des NH_4-Ions sehr approximativ.

viel zu stark approximiert ist. Solange wir über die Natur des Absorptionsaktes, d. h. z. B. über den Endzustand, nichts Näheres aussagen können, wird es uns wahrscheinlich nicht gelingen, die hier besprochenen Verhältnisse quantitativ zu deuten.

Wie man aber qualitativ die Größe der Verschiebungen in Zusammenhang mit der Variation von Ionenabstand, Gittertypus und Elektronenkonfiguration der Kationen setzen kann, werde ich hier kurz erörtern. Die Einwirkungen der Kationen auf die Anionen wollen wir kurz Deformation der Anionen nennen*. Durch die Deformation wird die Kante des negativen Ions im allgemeinen härter (vgl. unten).

Welche Änderungen zu erwarten sind, wenn man von einem freien Element zu einem Ion übergeht, ist schwer zu sagen. Hier sind mehrere Faktoren zu berücksichtigen. So wirken wahrscheinlich Ionisation und Deformation in entgegengesetzter Richtung. Dazu kommt die Berücksichtigung der innermolekularen oder zwischenatomaren Kräfte.

Daß die positiven Ionen sehr wenig deformierbar sind, was Fajans unter anderem durch Berücksichtigung der Ionenrefraktionen gezeigt hat, hat zur Folge, daß die Absorptionskante eines solchen Ions nicht so stark von den anderen Ionen im Kristall abhängig ist wie diejenige der negativen Ionen. Wir werden deshalb zuerst die Verhältnisse bei den negativen Ionen besprechen, d. h. bei den Chloriden und Sulfiden.

Bestimmend für die Größe der Deformation im Kristallverband ist natürlich in erster Linie die „Deformierbarkeit".

Betrachten wir die „Deformierbarkeit" eines gegebenen Ions als konstant, so wird die Größe der Deformation durch den Abstand zwischen den positiven und negativen Ionen, durch die Ladung und die Elektronenkonfiguration der positiven Ionen sowie durch die Symmetrieverhältnisse im Kristall bestimmt.

Betrachten wir zuerst die binären Chloride! In der Tabelle 15 sind die Wellenlängen der Kanten, die Ionenabstände sowie die Gittertypen und Elektronenkonfigurationen der positiven Ionen mitgeteilt.

Einen konstanten Gittertypus und eine konstante Elektronenkonfiguration des positiven Ions haben wir bei den Verbindungen NaCl, KCl und RbCl. In dieser Reihe wächst der Ionenabstand von Natrium bis Rubidium. Den größten Sprung finden wir zwischen Natrium- und Kaliumchlorid, was eine meßbare Verschiebung der Absorptionskante des

* Ich habe schon hervorgehoben, wie ähnlich die Regelmäßigkeiten der Deformation im Sinne der Refraktion und die im Sinne der Röntgenabsorptionskanten sind.

Chlorions zur Folge hat. Mit dem größeren Ionenabstand folgt für Kaliumchlorid eine weichere Kante.

Tabelle 15.

Substanz	In X-E.	Ionenabstand in Å.-E.	Gittertypus	Elektronenkonfiguration
LiCl	4383,8	2,57	NaCl	He
NaCl . . .	4383,9	2,81	NaCl	Edelgas
KCl	4385,1	3,14	NaCl	„
RbCl . . .	4385,2	3,29	NaCl	„
CsCl	4384,9	3,56	CsCl	„
CuCl	4384,1	2,34	ZnS	18-Schale
AgCl . . .	4386,1	2,77	NaCl	„
NH_4Cl . . .	4385,6	3,35	CsCl	(NH_4)-Schale

Halten wir nur die Elektronenkonfiguration konstant, so daß also sowohl der Gittertypus als auch der Ionenabstand variiert werden, so läßt sich CsCl z. B. mit KCl vergleichen. Hier finden wir dieselbe Wellenlänge der Kanten, trotzdem die erstere Verbindung einen bedeutend größeren Ionenabstand hat. Dies hängt mit der Variation des Gittertypus zusammen. Im CsCl ist jedes Cl-Ion von acht Kationen umgeben, und deswegen sind die Einwirkungen größer, als es nur dem Ionenabstand entspricht *.

Wenn wir bei konstantem Gittertypus Verbindungen miteinander vergleichen wollen, deren Kationen verschiedene Strukturen besitzen **, können wir Lithiumchlorid mit Natriumchlorid oder Silberchlorid mit Natriumchlorid vergleichen. Im ersten Falle erhalten wir trotz dem kleineren Ionenabstand beim Lithiumchlorid dieselbe Wellenlänge der Kante. Für Silberchlorid wurde auch eine weichere Kante, als dem Ionenabstand entspricht, erhalten. Es ist bekannt, daß die nicht edelgasähnlichen Kationen ganz besondere Einwirkungen auf die Anionen ausüben. Wahrscheinlich wird die Verzerrung der Elektronenbahnen hier so groß, daß die Bahnen der verschiedenen Ionen ineinandergreifen ***. Deswegen werden die Verhältnisse hier schwerer deutbar.

Kupferchlorür gibt dieselbe Kante wie Natriumchlorid, obwohl der Ionenabstand in der ersten Substanz viel kleiner ist. Sowohl die andere Elektronenkonfiguration wie auch der andere Gittertypus haben dies bewirkt. Ein Vergleich von Silberchlorid mit Kupferchlorür, wo die Elektronenkonfigurationen dieselben, die Ionenabstände und die Gittertypen

* Gleichartige Verhältnisse finden bei der Refraktion statt. (Fajans, ZS. f. phys. Chem. **130**, 724, 1927.)

** Vgl. hier auch CsCl und NH_4Cl.

*** Vgl. den Übergang pola.–homöopolar unten.

dagegen verschieden sind, gibt als Resultat, daß, obwohl wir vom Natriumchloridtypus bei Silberchlorid zum Zinksulfidtypus bei Kupferchlorür übergehen, eine Verminderung des Ionenabstandes eine Verkleinerung des Wellenlängenwertes zur Folge hat. Die Resultate deuten nicht darauf hin, daß die Bindungsart im CuCl eine prinzipiell andere ist als in AgCl*.

Tabelle 16.

Substanz	In X-E.	Ionenabstand in Å.-E.	Gittertypus	Elektronenkonfiguration
BeS	5002,2	2,10	ZnS	He-Schale
MgS	5005,3	2,59	NaCl	Edelgas
CaS	5006,6	2,84	NaCl	„
BaS	5007,5	3,18	NaCl	„
ZnS	5005,3	2,35	ZnS	18-Schale
CdS	5007,8	2,53	ZnS	„
MnS	5005,5	2,59	NaCl	2, 6, 5-Schale
FeS	5011,4	2,45	NiAs	2, 6, 6-Schale
CoS	5010,9	2,33	NiAs	2, 6, 7-Schale
NiS	5011,3	2,38	NiAs	2, 6, 8-Schale

In der Tabelle 16 sind die untersuchten binären Sulfide mit denselben Angaben wie in der Tabelle 15 zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, daß innerhalb der Reihe Magnesiumsulfid, Calciumsulfid und Bariumsulfid eine Erhöhung des Ionenabstandes eine Erhöhung des Wellenlängenwertes der Kante zur Folge hat. Cadmiumsulfid, das denselben Gittertypus und dieselbe Elektronenkonfiguration wie Zinksulfid, aber größeren Ionenabstand hat, gibt dementsprechend eine weichere Kante.

Vergleichen wir Zinksulfid mit Magnesiumsulfid, was der Vergleichung von Cuprochlorid mit Natriumchlorid entspricht, so finden wir, daß sie dieselbe Kante geben, ganz wie die genannten Chloride. In der Reihe Berylliumsulfid, Zinksulfid und Cadmiumsulfid (konstanter Gittertypus) finden wir eine mit dem Ionenabstand regelmäßig steigende Wellenlänge der Kanten.

Wir können Magnesiumsulfid und Mangansulfid miteinander vergleichen. Hier haben wir denselben Ionenabstand und Gittertypus, aber verschiedene Elektronenkonfigurationen. Nichtsdestoweniger geben beide Verbindungen dieselbe Kante. Innerhalb der Reihe Ferrosulfid, Kobaltsulfid und Nickelsulfid haben wir etwa dieselben Ionenabstände und Gittertypen, aber ein wenig verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die drei Verbindungen geben doch alle dieselbe Kante, die bedeutend weicher ist als die der anderen Sulfide**, obwohl der Ionenabstand etwa derselbe

* Vgl. H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

** Sogar weicher als die Kante des Elements.

ist wie im Zinksulfid. Im Verhältnis zu Verbindungen, die im Natriumchloridgitter kristallisieren, ist auch die Kante sehr weich, etwa 5 X-E. weicher als die Kante des Mangansulfids, obwohl die Ionenabstände etwa gleiche sind. Wahrscheinlich liegen hier dieselben Verhältnisse vor, die die Differenz zwischen Zinksulfidtypus und Natriumchloridtypus bewirken.

Wenden wir uns den komplizierter zusammengesetzten Chloriden und Sulfiden zu, so finden wir, daß die Kristallstrukturen sehr spärlich untersucht sind. Die Diskussion über diese Verbindungen muß sich daher mehr oberflächlich gestalten, und wird hier nicht wiedergegeben *.

Vergleichen wir die binären Sulfide mit den Chloriden, so ist zu erwarten, daß eine bestimmte Änderung in den Ionenabständen bei den Sulfiden eine größere Änderung der Kante zur Folge haben wird als bei den Chloriden. So findet man auch zwischen MgS und CaS $\Delta r = 0{,}25$ Å.-E. und $\Delta\lambda = 1{,}3$ X-E., für NaCl und KCl dagegen $\Delta r = 0{,}33$ und $\Delta\lambda = 1{,}2$ X-E.

Es sind auch Verbindungen untersucht worden, in denen die Ionenabstände durch Einbau von neutralen Molekülen (Wasser und Ammoniak) bedeutend vergrößert sind. Daß dadurch die Kante des negativen Ions weicher wird, ist nach den hier vorgebrachten Ansichten ohne weiteres erklärlich. Die Verschiebung ist in den meisten Fällen für die kristallwasserhaltigen Chloride etwa gleich groß. Werden die Wassermoleküle gegen Ammoniakmoleküle vertauscht, so ist bei Chromverbindungen gezeigt worden, daß hierdurch die Kante des Chlors etwas weicher wird. Dies wird dadurch erklärt, daß das Volumen des Ammoniaks in den Komplexen größer ist als das Volumen des Wassers, was unter anderem aus den Messungen von Biltz** hervorgeht.

Wie schon erwähnt wurde, ist die Deformierbarkeit der positiven Ionen im allgemeinen weit kleiner als diejenige der negativen. Dies hat natürlich zur Folge, daß die Einflüsse der chemischen Bindung auf die Lage der Kanten der positiven Ionen bedeutend kleiner als bei den negativen werden, was auch eine allgemein gefundene Tatsache ist***.

Durch die abschirmenden Wirkungen der Sauerstoffatome und durch die kleinere Deformierbarkeit der positiven Ionen wird erklärt, daß die Chlorabsorptionskante der Chlorate und Perchlorate, die Schwefelabsorptionskante der Sulfate und die Phosphorabsorptionskante der Salze der verschiedenen Phosphorsäuren nicht von dem Kation abhängig sind.

---

* Vgl. IV.

** Zusammenfassend z. B. in Göttinger Ber., Math.-phys. Kl. v. 16. Juli 1926.

*** Vgl. VI.

Goldschmidt* hat auf eine Erscheinung hingewiesen, die er Kontrapolarisation nennt, die sich geometrisch als eine Vergrößerung der Abstände innerhalb des Radikals äußert. Dies Phänomen ist röntgenspektroskopisch noch nicht sicher nachgewiesen**. Die Deformation der negativen Ionen in den hier behandelten Radikalen ist sicherlich ziemlich weitgehend, und die Bindung ist als eine Übergangsform zwischen hetero- und homöopolar anzusehen. Wenn in einem Radikal MO_x die Sauerstoffionen gegen z. B. organische Radikale vertauscht werden, haben wir gezeigt, daß sowohl bei Schwefel wie bei Phosphor die Kante des Zentralatoms weicher wird.

Die Bindung zwischen z. B. Phosphor und organischen Radikalen müssen wir uns homöopolar vorstellen, und es ist die Frage, wie der Übergang von hetero- zu homöopolarer Bindung auf die Lage der Kante einwirken soll. Wir werden uns vorstellen, daß die homöopolare Bindung darin besteht, daß gewisse Elektronenbahnen für die beiden Kerne gemeinsam sind, und zwar in der Weise, daß in den extrem homöopolaren Verbindungen die gemeinsamen Elektronen beide Kerne umkreisen***. Die dem positiven Zentralatom neu hinzukommenden Elektronenbahnen wirken auf die *K*-Elektronen lockernd ein. Die *K*-Kante wird weicher. Wir finden auch, daß alle untersuchten Substitutionen von Sauerstoff in solchen Radikalen die Kante des Zentralatoms weicher machen. Es ist nämlich anzunehmen, daß sie alle Anlaß zu homöopolaren Verbindungen geben. Solange wir über die Natur der homöopolaren Bindungen nichts Sicheres wissen, können wir nicht erklären, warum die Stickstoffverbindungen härtere Kanten als die Wasserstoffverbindungen, die letzteren härtere als die organischen Verbindungen geben usw. Es hängt wohl damit zusammen, daß die organischen Verbindungen am meisten ausgeprägt homöopolar sind****. Daß verschiedene organische Radikale dieselbe Einwirkung ausüben, scheint auf Grund der erwähnten Betrachtungsweise leicht verständlich zu sein. Eine Vergleichung der Absorptionskanten mit den Refraktionsdaten ist zurzeit nur in einzelnen Fällen möglich.

---

* Geochem. Verteilungsgesetze.

** Möglicherweise kann man die Kontrapolarisation bei den Verbindungen $Me_2(PtCl_6)$ oder $Me_2(PtCl_4)$ nachweisen. Solche Untersuchungen sind jetzt im Gange (Cl-Absorption).

*** Vgl. z. B. W. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 879, 1917; W. Pauli jr., Ann. d. Phys. (4) **68**, 177, 1922; K. F. Niessen, ebenda **70**, 129, 1900; C. A. Knorr, ZS. f. anorg. Chem. **129**, 109, 1923.

**** Aoyma, Kimura und Nishina kommen zu derselben Schlußfolgerung, daß die Kante weicher wird je mehr homöopolar die Bindung ist (l. c. S. 828).

Homöopolare Bindungen müssen wir auch in den Molekülen annehmen, die die freien Elemente bilden. In elementarem Chlor sind wahrscheinlich gewisse Elektronenbahnen den beiden Kernen gemeinsam. Lindh hat die Absorptionskante des gasförmigen Chlors untersucht und eine sehr weiche Hauptkante gefunden, auf deren kurzwelliger Seite eine zweite intensive Kante liegt. Dies Verhältnis können wir unter anderem in folgender Weise deuten*. Die langwellige Kante stammt aus dem molekularen Chlor, indem die gemeinsamen Elektronen lockernd auf die *K*-Elektronen wirken. Durch das einfallende Röntgenlicht werden gewisse Moleküle ionisiert. In einem Ion müssen die *K*-Elektronen eine andere Loslösungsenergie haben. Die zweite, härtere Kante können wir also einem Chlorion (oder vielleicht einem Chloratom) zuschreiben. Die von Lindh für Schwefelwasserstoff gefundenen beiden Kanten können wahrscheinlich in derselben Weise erklärt werden. Bemerkenswert ist, daß Lindh für Chlorwasserstoff nur eine Kante beobachtet hat.

Eine gleichartige Struktur, wie sie Lindh für gasförmiges Chlor gefunden hat, zeigen, wie oben erwähnt, auch die vom Verfasser untersuchten komplexen Chlorverbindungen**, die Chlor als nichtionogen enthalten, sowie auch einige andere Chlorverbindungen (vgl. unten).

Wir wollen uns die Bildungsverhältnisse in einem komplexen Radikal in folgender Weise vorstellen, wobei wir $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ als Beispiel wählen. Das Zentralatom nehmen wir als dreiwertig positiv geladen an. Das Chloratom können wir ursprünglich als negatives Ion in das Radikal einlagern, durch die hohe Ladung des Zentralatoms und den kleinen Abstand wird das Chlorion aber so stark deformiert, daß die Bindung in eine homöopolare übergeht oder sich wenigstens dieser stark nähert. Es ist verständlich, daß durch diesen Übergang die Loslösungsarbeit eines *K*-Elektrons des Chloratoms kleiner wird***. Wir erhalten eine weiche Kante. Daß auch eine zweite, härtere Kante bei allen diesen Verbindungen entsteht, scheint mir durch die Annahme einer intermediären Dissoziation durch die Einwirkung der Röntgenstrahlen erklärlich zu werden (vgl. oben bei elementarem Chlor)****. Die Disso-

* Es ist natürlich auch möglich, daß die beiden Kanten durch verschiedene Endzustände bei dem Absorptionsprozeß zu stande kommen. Eigentümlich ist es jedoch, daß dieser Kantentypus für die sogenannte homöopolare Bindungsart charakteristisch zu sein scheint.

** Vgl. V, S. 654.

*** Vgl. den Übergang NaCl—AgCl.

**** Aoyama, Kimura und Nishina l. c. (S. 831—832) bemerken, daß meine Erklärung in VI (vgl. oben) nicht möglich ist, denn die Menge der Zersetzungs-

ziation führt nicht zu einem stabilen Zustand, sondern geht nach Aufhören der Bestrahlung zurück. Vielleicht finden Ionisation und Absorption in demselben Prozeß statt. Daß die Kante des entstandenen Ions etwas härter ist als diejenige eines ionogen gebundenen Chlorions in einer vergleichbaren Verbindung, hängt mit dem kleineren Abstand zwischen dem positiven Zentralion und dem entstandenen Ion zusammen. Die anderen bei den komplexen Verbindungen gefundenen Tatsachen werden auch durch die gemachten Annahmen erklärlich. Ehe es aber nicht mehr experimentelles Material gibt, lohnt es sich nicht, näher auf diese einzugehen. Speziell würde es natürlich sehr interessant sein, zu untersuchen, wie die Verhältnisse z. B. in den Verbindungen $Me_2[PtCl_6]$ liegen. Daß die nicht ionogen gebundenen Chloratome andere Kanten geben, wenn sie unmittelbar aneinander liegen, wie die untersuchte Cis-Verbindung zeigt, ist ohne weiteres erklärlich.

Die Verbindungen Chromchlorid, Nickelchlorid und Kupferchlorid geben gleichartige Absorptionskanten wie die komplexen Verbindungen. Dies können wir verstehen, wenn wir hier analoge Bindungsverhältnisse wie in den komplexen Verbindungen oder in Cl_2 annehmen, und es gibt manche Tatsachen, die für eine solche Annahme sprechen, z. B. die Schwierigkeit, mit welcher Chromchlorid sich in Wasser löst, das große Komplexbildungsvermögen, die wahrscheinliche Gitterstruktur usw.

Daß die Untersuchung der Röntgenspektra ein Mittel zur Bestimmung der chemischen Bindungsart ist, habe ich schon mehrmals hervorgehoben. Jetzt sind systematische Untersuchungen im Gange, um diese sehr aktuelle Frage näher zu studieren. Auch in verschiedenen anderen Richtungen werden die Untersuchungen fortgesetzt, unter anderem werden die drei genannten Größen, Ionenabstand, Gittertypus und Elektronenkonfiguration der Kationen, als Richtlinien für die fortgesetzten Arbeiten verwendet *.

Lund, Chemisches Institut der Universität, März 1928.

---

produkte, wenn sie unbeständig sind, wäre zu klein. Ich meine aber, daß ein Gleichgewicht eintritt, das nur während der Bestrahlung stabil ist und dann zurückgeht. Ihrer Ausführung, „daß es die Ähnlichkeit der Bindungsart ist, die den Verbindungen Cl_2, $CrCl_3$ usw. das gleiche Aussehen und eine ähnliche Wellenlänge der Absorptionsspektren verleiht", kann ich vollkommen beistimmen (vgl. V. und VI.) Dies ist jedoch keine Erklärung, warum die Absorptionsspektren gerade diese Struktur haben.

* Die für rein chemische Probleme interessante Verwendung der Röntgenabsorptionsspektren zu chemischen Konstitutionsbestimmungen werden auch fortgesetzt. [Vgl. III. und VI., sowie Der Papierfabrikant 1928 (im Druck)].

Über die Änderung der Röntgenabsorptionsspektren in Kristallgittern.

Von **K. Fajans** in München.

(Eingegangen am 18. Juli 1928.)

Es wird untersucht, ob die von O. Stelling hervorgehobene Analogie zwischen den Änderungen, die einerseits die Wellenlänge der Röntgenabsorptionskante, andererseits die Molrefraktion der Ionen im Kristallgitter erfahren, sich auch auf die quantitativen Beziehungen erstreckt. In der Tat scheint die für die Änderungen der Molrefraktion eines Anions nach Fajans geltende umgekehrte Proportionalität mit der vierten Potenz des Ionenabstandes im Gitter sich auch für die Röntgenspektren zu bewähren. Sollte diese hohe Potenz sich bei Erhöhung der Meßgenauigkeit als richtig erweisen, so würde das dafür sprechen, daß auch die Beeinflussung des Röntgenspektrums auf die Polarisation (Deformation) des Ions im Gitter zurückzuführen ist.

In der vorangehenden Mitteilung von O. Stelling* wird mehrmals auf die weitgehende Analogie hingewiesen, die zwischen den Änderungen besteht, welche einerseits die Molrefraktion**, andererseits die Wellenlänge der Röntgenabsorptionsspektren von Anionen im elektrischen Felde der ihnen im Gitter benachbarten Kationen erfahren. So wird bei konstant gehaltenen Gittertypus und Struktur der Elektronenhülle des Kations mit fallendem Ionenabstand sowohl die Refraktion des Anions, als auch die Wellenlänge seiner Röntgenabsorptionskante kleiner. Im CsCl-Gitter ist für beide Eigenschaften bei gleichem Ionenabstand die Einwirkung der die Anionen von acht Seiten umgebenden Kationen stärker als in dem NaCl-Gitter, wo ein Anion nur sechs nächstbenachbarte Kationen besitzt. Schließlich liegen wiederum sowohl für die Refraktion als auch für das Röntgenspektrum des Chlorions die Verhältnisse im AgCl trotz gleichem Gittertypus und Gitterabstand anders als im NaCl, wohl sicher infolge der verschiedenen Struktur der Elektronenhülle des Kations.

Es soll nun versucht werden zu prüfen, ob diese Analogie im Verhalten der beiden Eigenschaften sich auch auf die quantitative Seite der Änderungen erstreckt, soweit die Kleinheit der Effekte im Falle der Röntgenspektren darüber überhaupt jetzt schon auch nur eine erste Orientierung erlaubt.

---

* ZS. f. Phys. **30**, 506, 1928.

** K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

Für die Änderung der Refraktion eines freien gasförmigen Anions in den im Kochsalzgitter kristallisierenden Alkalihalogeniden hat sich die empirische Beziehung gut bewährt*.

$$\Delta R_a = \frac{k}{r^4} = C\frac{R_a^2}{r^4}, \qquad (1)$$

wo R_a die Refraktion eines freien Anions, ΔR_a ihre Änderung im Gitter, r der Ionenabstand, k eine für ein gegebenes Halogenion, C eine für alle vier Halogenionen geltende Konstante ist. Es wurde schon erwähnt**, daß für die Veränderungen der Refraktion auch der Ionen O^{--}—Te^{--} unter dem Einfluß der Ionen der Erdalkalimetalle ähnliche Verhältnisse gelten, auch hier ist der Effekt für ein bestimmtes Anion angenähert der vierten Potenz des Ionenabstandes umgekehrt proportional.

Nun haben für die Wellenlänge bzw. Frequenz der Röntgenabsorptionsspektren von Anionen S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nishina*** zu zeigen versucht, daß hier die Verschiebung gegen den direkt experimentell unzugänglichen Wert des freien Ions proportional der Gitterenergie, d. h. umgekehrt proportional der ersten Potenz des Ionenabstandes ist. Danach würden die Verhältnisse hier wesentlich anders als im Falle der Refraktion liegen.

Man kann jedoch die Gültigkeit dieser linearen Abhängigkeit von der Gitterenergie, wie schon O. Stelling (l. c.) erwähnt hat, nicht als erwiesen ansehen. So werden zu ihrer Prüfung und zur gleichzeitigen Extrapolation auf den Wert des freien Cl-Ions, d. h. auf unendlich großen Ionenabstand, die Wellenlängen des Cl^- im NaCl, KCl, RbCl und NH_4Cl mit den entsprechenden aus den Ionenabständen berechneten Gitterenergien verglichen. Doch schaltet bei strengerer Betrachtung das NH_4Cl infolge der Verschiedenheit sowohl des Gittertypus als auch der Struktur des Kations aus, während für KCl und RbCl die Differenz 0,1 X-E. der bisher gemessenen Wellenlängen (vgl. Tabelle 1) ganz innerhalb der Messungsfehler liegt, die einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. Stelling zufolge 0,2 bis 0,4 X-E. betragen. Man kann also nur NaCl mit dem Mittelwert für die zwei anderen Alkalihalogenide vergleichen und kann je nach der Wahl der Beziehung zwischen Gitterabstand (Gitterenergie) und Wellenlänge jeden beliebigen Wert für das freie Cl-Ion erhalten.

---

* K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. **130**, 724, 1927.

** K. Fajans, ZS. f. Krist. **66**, 326, 1928. Näheres wird an anderer Stelle mitgeteilt werden.

*** ZS. f. Phys. **44**, 810, 1927.

Wir wollen deshalb so verfahren, daß wir die Gültigkeit der für die Refraktion aufgestellten Beziehung auch für das Röntgenspektrum annehmen und dann fragen, ob der daraus für das freie Cl^- folgende Wert sich auf einem anderen Wege plausibel machen läßt.

Bezeichnet man die Wellenlänge für ein bestimmtes freies Ion mit λ_∞, so lautet die Beziehung (1) sinngemäß:

$$\lambda_\infty - \lambda = \frac{k}{r^4}. \qquad (2)$$

Tabelle 1.

	λ in X-E.	Ionenabstand r in Å.-E.	$\lambda_\infty - \lambda$
Na Cl	4383,9	2,81	2,9
K Cl	4385,1	3,14	1,7
Rb Cl	4385,2	3,29	1,6

Um λ_∞ für Cl^- unter Annahme der Richtigkeit von (2) zu ermitteln, ordnen wir den Mittelwert: $4385{,}1_5$ für K Cl und Rb Cl dem mittleren Ionenabstand 3,21 Å.-E. zu. Es folgt dann aus

$$(\lambda_\infty - 4383{,}9) \cdot 2{,}81^4 = (\lambda_\infty - 4385{,}1_5) \cdot 3{,}21^4,$$

$$\lambda_\infty^{Cl^-} = 4387{,}0 \text{ X-E.}^*.$$

Selbst wenn (2) streng gelten sollte, würde die Unsicherheit dieses Wertes von $\lambda_\infty^{Cl^-}$ mindestens 0,5 X-E. betragen.

Eine Prüfung der Wahrscheinlichkeit des so erhaltenen Wertes ist durch seinen Vergleich mit den Werten des Cl-Ions in Hydraten möglich. Ist die Verminderung der Wellenlänge des freien Anions im Gitter tatsächlich umgekehrt proportional einer hohen (4) Potenz des Abstandes vom Kation, so muß in solchen Hydraten, in welchen zwischen Anion und Kation Wassermoleküle eingelagert sind, der Effekt sehr klein werden. Denn einem Wassermolekül kommt im Gitter ein Durchmesser von etwa 3 Å.-E. zu, d. h. der Ionenabstand wird gegen das wasserfreie Salz etwa auf das Doppelte erhöht, der Effekt sollte schon aus diesem Grunde etwa auf den 16. Teil fallen. Dazu kommt noch die die Feldwirkung schwächende Dipolnatur des zwischen die Ionen eingeschobenen Wassermoleküls. Nun beträgt z. B. im wasserfreien $CaCl_2$ die Wellenlänge der Cl^- 4384,4, somit $\lambda_\infty - \lambda = 2{,}6$, so daß der 16. Teil davon bereits innerhalb der Messungsfehler liegt. Man müßte danach erwarten,

* S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nishina berechneten dafür den viel höheren Wert 4395,0.

daß der Wert für das Cl-Ion für verschiedene Hydrate und Chloride angenähert gleich und wenig verschieden von dem für das freie Cl-Ion berechneten ist. Diese Erwartung scheint in der Tat durch die vorliegenden Messungen eine Bestätigung zu finden. In der Tabelle sind die Ergebnisse von O. Stelling* für eine Reihe von Hydraten und zum Vergleich auch für die betreffenden wasserfreien Salze wiedergegeben.

Tabelle 2.

	λ in X.E.	$\lambda_\infty - \lambda$ in X.E.		λ in X.E.	$\lambda_\infty - \lambda$ in X.E.
$LiCl$	4383,8	3,2	$LiCl$. 2 aq. . .	4385,4	1,6
$MgCl_2$	4382,6	4,4	$MgCl_2$. 6 aq. . .	4385,2	1,8
$CaCl_2$	4384,4	2,6	$CaCl_2$. 6 aq. . .	4386,4	0,6
$SrCl_2$	4383,9	3,1	$SrCl_2$. 6 aq. . .	4386,6	0,4
$BaCl_2$	4383,9	3,1	$BaCl_2$. 2 aq. . .	4387,2	— 0,2
$MnCl_2$	4385,4	1,6	$MnCl_2$. 4 aq. . .	4388,0	— 1,0
$FeCl_2$	4382,8	4,2	$FeCl_2$. 4 aq. . .	4387,0	0,0
$NiCl_2$	4383,9	3,1	$NiCl_2$. 6 aq. . .	4386,3	0,7

Im $LiCl$. 2 aq. und $MgCl_2$. 6 aq. ist das Kation sehr klein, im ersten Salz dazu nicht ganz durch nur 2 Wassermoleküle abgeschirmt, es ist deshalb nicht verwunderlich, daß in diesen zwei Fällen $\lambda_\infty - \lambda$ einen deutlichen positiven Wert zeigt. In allen anderen Hydraten dagegen nimmt $\lambda_\infty - \lambda$ kleine meistens positive** und kaum die Unsicherheit von λ_∞ und die Messungsfehler überschreitenden Werte an. Bei genügender Verfeinerung der Messungen müßten sich infolge sowohl der Unterschiede in der Größe des Kations als auch wegen der zum Teil verschiedenen geometrischen Lage der Wassermoleküle Unterschiede zwischen den verschiedenen Hydraten wie auch positive Abweichungen von dem wirklichen Wert des freien Cl-Ions zeigen. Bei dem heutigen Stande der Messungen läßt sich nicht mehr sagen, als daß die Formel (2) zu einem nicht unplausiblen Wert für die Wellenlänge des freien Cl-Ions führt***.

---

* Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 650, 1927.

** $MnCl_2$. 4 aq. mit dem erheblichen negativen Wert — 1,0 nimmt eine Ausnahmestellung ein. Herr O. Stelling teilte mir aber mit, daß in den betreffenden Messungen die Kante ziemlich schwach war, so daß der Fehler hier größer als bei den anderen Salzen ist.

*** Im $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (4384,2) ist die Kante deutlich härter als im $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (4386,4), das Feld des Cr^{3+} ist also durch das größere NH_3 besser abgeschirmt als durch das kleinere H_2O. Infolge der stark deformierenden Wirkung des hoch geladenen nicht edelgasähnlichen ausgesprochenen Komplexbildners Cr^{3+} dürfte die dem Cl^- zugewandte Seite des H_2O deutlich positiv sein.

Wir wollen deshalb die Formel (2) auch in dem Falle der Sulfide der Erdalkalimetalle* prüfen.

Tabelle 3.

	λ in X-E.	Ionenabstand r in Å.-E.	r^4	$\lambda_\infty - \lambda$	$(\lambda_\infty - \lambda) r^4$
MgS	5005,3	2,594	45,3	4,0	180
CaS	5006,6	2,843	65,3	2,7	176
BaS	5007,5	3,184	103,0	1,8	185

Berechnet man aus den Werten von λ und r (Tabelle 3) für die drei im NaCl-Gitter kristallisierenden Verbindungen MgS, CaS, BaS des S^{--} mit den Erdalkalikationen vom Edelgastypus den wahrscheinlichsten der Beziehung 2 entsprechenden Wert für das freie S^{--}-Ion, so erhält man

$$\lambda_\infty^{S^{--}} = 5009{,}3 \text{ X-E.}$$

Wie gut mit diesem Wert die Beziehung (2) erfüllt ist, ersieht man aus der letzten Spalte der Tabelle 3, wo das Produkt $(\lambda_\infty - \lambda) \cdot r^4$ sich tatsächlich als sehr weitgehend konstant erweist.

Die Abhängigkeit der Änderungen der Ionenrefraktion von einer hohen (4) Potenz des Ionenabstandes wurde als ein Anzeichen dafür angesehen, daß die betreffenden Änderungen eine Begleiterscheinung der gegenseitigen Polarisation (Deformation) der Ionen im Gitter darstellen. Sollte sich die Gültigkeit desselben Potenzgesetzes für die Änderungen des Röntgenspektrums auch weiterhin bewähren, so könnte man diese Änderungen im gleichen Sinne deuten und sie deshalb, wie es schon durch Stelling auf Grund der qualitativen Zusammenhänge erfolgt** ist, neben vielen anderen Eigenschaften als einen Beweis dafür ansehen, daß die Ionen im Gitter sich gegenseitig deformieren***.

---

* Die Daten für λ stammen von A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923, vgl. auch die Zusammenstellung von O. Stelling, die für r aus V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII (1927).

** Vgl. auch D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 92, 1934.

*** Von irgendwelchen Schlüssen in bezug auf die energetischen Verhältnisse soll hier abgesehen werden, denn der Umstand, daß die experimentellen Daten mit einer Abhängigkeit nach dem obigen von r^{-4}, nach Aoyama, Kimura und Nishina von r^{-1} verträglich sind, zeigt am besten die ganze Unsicherheit der Sachlage. Deshalb ist es auch zunächst unwesentlich, ob die Beziehung (2) für die direkten experimentellen Angaben von λ oder in der rationelleren Form $\nu - \nu_\infty = \frac{k}{r^4}$ formuliert wird. Es sei nur nebenbei erwähnt, daß, falls die oben für die freien Ionen berechneten Werte von λ_∞ richtig sein sollten, die Abtrennungsarbeit des K-Elektrons des Cl im festen NaCl um etwa 40 kcal größer sein würde als im freien Cl^-.

Es muß noch ausdrücklich hervorgehoben werden, daß die Gültigkeit der Beziehung (2) genau wie bei der Refraktion sich auch beim Röntgenspektrum nur auf solche Verbindungen erstrecken kann, in welchen die Deformation der Ionen, d. h. die Abweichung von der idealen Ionenbindung noch relativ klein ist, also in erster Linie auf Verbindungen mit edelgasähnlichen Kationen. So hat das Cl im AgCl (4386,1 X-E.) und NaCl (4383,9 X-E.) eine wesentlich verschiedene Kante trotz gleichem Gittertypus und praktisch gleichem Gitterabstand, während der Schwefel im ZnS ($r = 2{,}35$ Å.) und MgS ($r = 2{,}59$ Å) die gleiche Kante trotz verschiedenem Gittertypus und Gitterabstand aufweist.

In den Verbindungen FeS, CuS, NiS versagen die obigen Beziehungen, falls der für λ_∞ des Schwefelions berechnete Wert richtig sein sollte, sogar in qualitativer Hinsicht. Denn in diesen Stoffen zeigt nach Lindh der Schwefel Werte für λ, die nicht kleiner, sondern bis zu 2 X-E. größer sind als $\lambda_\infty^{S^{--}}$. Doch dürfte in diesen dunkel gefärbten, im Nickelarsenidgitter kristallisierenden Verbindungen, die sich von Kationen mit unvollständigen Elektronengruppen ableiten, der Schwefel weit vom Ionenzustand entfernt sein und sich dem metallischen Zustand nähern, für den auch die optischen Eigenschaften ganz anomal sind.

München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Phys.-chem. Abtlg.

Die erste Trennung der Chlor-Isotopen*.

Von **William D. Harkins** und **Clarence E. Broeker**† in Chikago.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1928.)

In der vorliegenden Veröffentlichung sind die Einzelheiten angegeben, die der Methode zur ersten, im Dezember 1919 ausgeführten, Trennung der Chlor-Isotopen eigen sind. Es sind die Atomgewichtsbestimmungen hierzu im Januar 1920 vollendet worden und im Februarheft 1920 von Physical Review** ist die Ausführung der Trennung angekündigt worden. Das Ergebnis war eine Zunahme des Atomgewichts von ungefähr 10 g Chlor um 0,055 Einheiten; es wurde dadurch erreicht, daß man Chlorwasserstoffgas durch die Wände von 12,2 m langen irdenen Röhren, wie diese für Raucherpfeifen Verwendung finden, in Luft hineindiffundieren ließ. Dabei blieb von der ursprünglichen Menge Chlorwasserstoff der Bruchteil $^1/_{8000}$ übrig. Die Zunahme des Atomgewichts, wie sie nach der herrschenden, nicht sehr bestimmten Diffusionstheorie zu erwarten ist, beträgt unter diesen Umständen 0,089 Einheiten, wovon also die Trennung 62 % leistete. Zur Bestimmung der Differenz von Atomgewichten wurde eine neue scharfe Methode angegeben, mit der die Differenz mit einer Genauigkeit von 0,001 oder 0,002 Einheiten erhalten wurde. Die Methode beruht im wesentlichen darauf, daß die Dichten von äquimolaren Lösungen des gewöhnlichen und des isotopischen Chlorwasserstoffs miteinander verglichen wurden. Fünf Bestimmungen der Atomgewichtszunahme ergaben 0,052, 0,059, 0,057, 0,055 und 0,053 Einheiten. Diese Werte sind hier in derselben Reihenfolge angeführt, in der die Bestimmungen ausgeführt wurden; zwischen den Bestimmungen wurde das Material gereinigt. Es hat sich diese Methode im Vergleich mit den schärfsten unter den bekannten Methoden als äußerst genau erwiesen.

1. Einleitung. In Physical Review vom Februar 1920 hat der Ältere** von den Autoren die Ausführung der Trennung isotopischer Fraktionen des Chlors angekündigt. Die damals zustande gebrachte Trennung war groß, verglichen mit allen seither angeführten Trennungen, und erreichte die Zunahme des Atomgewichts um 0,055 Einheiten, was ein Anwachsen der Dichte um** $^1/_{645}$ bedeutet. Zur Unterscheidung von anderen später im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Trennungen heiße dies die erste Trennung der Chlor-Isotopen. Freilich ist 1918 von Harkins und Turner eine wenig weitgehende Trennung bis zu ungefähr 0,02 Einheiten des Atomgewichts mit Hilfe des unten beschriebenen Apparates gemacht worden; jedoch blieb ihre Arbeit unvollendet, da andere dringendere Pflichten das Bestimmen der Atomgewichte verhinderten.

Es ist der Zweck der vorliegenden Publikation, alle Einzelheiten des Verfahrens wiederzugeben, nach dem die vor mehr als acht Jahren

---

* Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von Hans Gottlieb Billroth in Milwaukee.

** W. D. Harkins, Phys. Rev. (2) **15**, 74, Februar 1920. Referate findet man in Science **51**, 289—291, März 1920 und in Nature **105**, 230—231, 1920.

angekündigte Trennung zustande gebracht wurde. Der Aufschub der Veröffentlichung dieser Einzelheiten ist durch den im April 1920 erfolgten Tod des Jüngeren von den Autoren* verursacht worden.

2. Grundzüge der Methode. Die Methode bestand in folgendem: Bei Atmosphärendruck wurde Chlorwasserstoffgas durch 18 aneinandergereihte Röhren aus porösem Porzellan, die alle 12,2 m lang waren, geleitet. Strich nun der Chlorwasserstoff durch diese Röhren, so entwichen $^{19}/_{20}$ des Gases durch die Röhrenwände, während $^{1}/_{20}$ dem Ende der letzten Röhren entströmte. Das letztere wurde als „schwere Fraktion" bezeichnet. Der Trennungsgrad (C), definiert als der Bruch der ursprünglichen Gasmenge durch die Menge der schweren Fraktion, die man nach der Diffusion vor sich hatte, war also gleich 20.

Dies Verfahren wurde dreimal wiederholt, so daß der schließlich erreichte Trennungsgrad $20 \times 20 \times 20 = 8000$ war. Es wurde angenommen, daß Chlor vom Atomgewicht 35,457 aus 2 Isotopen mit den Atomgewichten 35 und 37 zusammengesetzt ist. Auf dieser Grundlage enthält Chlor 22,85 % vom schweren Isotop und 77,15 % vom leichteren. Man sollte daher, wenn man Rayleighs Theorie der Diffusionstrennung gelten läßt, bei 100 % erfolgter Trennung eine Atomgewichtszunahme von 0,089 Einheiten erwarten (Fig. 1).

Atomgewichtsbestimmungen, die mit 5 Proben der schweren Fraktion gemacht wurden, ergaben die folgenden durch Diffusion verursachten Zunahmen des Atomgewichts: 0,052 ,0,059, 0,057, 0,055 und 0,053 Einheiten, also eine mittlere Zunahme um 0,055 Einheiten**. Daher war die Leistungsfähigkeit des Verfahrens 62 % der theoretischen, was zufriedenstellend ist, wenn man bedenkt, daß während der Diffusion Atmosphärendruck herrschte. Zwischen den Bestimmungen des Atomgewichts wurde das Material gereinigt. Wäre die beobachtete Zunahme des Atomgewichts zum Teil auf Verunreinigungen zurückzuführen gewesen, so hätten die Zahlen, die oben in derselben Reihenfolge, in der die Bestimmungen erfolgten, aufgezählt sind, fortschreitend kleiner werden

---

* E. Broeker verschied im April 1920.

** Die Atomgewichtszunahme der schwersten Fraktion war eigentlich 0,057 Einheiten gewesen, wurde aber dadurch auf den Wert 0,055 gebracht, daß die schwerste Fraktion mit etwas leichteren Fraktionen gemischt wurde, um genügend viel Material zur Bestimmung der Änderung des Atomgewichts zu erhalten. (Siehe Fig. 1. Sie zeigt, daß vier Fraktionen gewonnen wurden H_3, H_3', H_3'' und H_3''', und daß jede dieser Fraktionen ein kleineres Atomgewicht hatte als die vorhergehende; anders war es mit der Stoffmenge der Fraktionen, die in der aufgeschriebenen Reihenfolge größer wurde.)

müssen, was nicht der Fall war. Vielmehr lieferte die erste Bestimmung den kleinsten Wert.

3. Die Trennung von Isotopen durch Diffusion. Die Möglichkeit einer Trennung von Isotopen wie der des Chlorwasserstoffs durch Gasdiffusion leuchtet ein. Zwei Schwierigkeiten treten auf: Die Gase vermischen sich 1. durch Konvektion und 2. durch die Vorbereitungen, die man zur Trennung der Fraktionen trifft. Graham hebt in seiner Arbeit über den Durchgang der Gase durch poröse Membranen als einen besonderen Vorgang den der Molekül-Diffusion hervor und versteht dar-

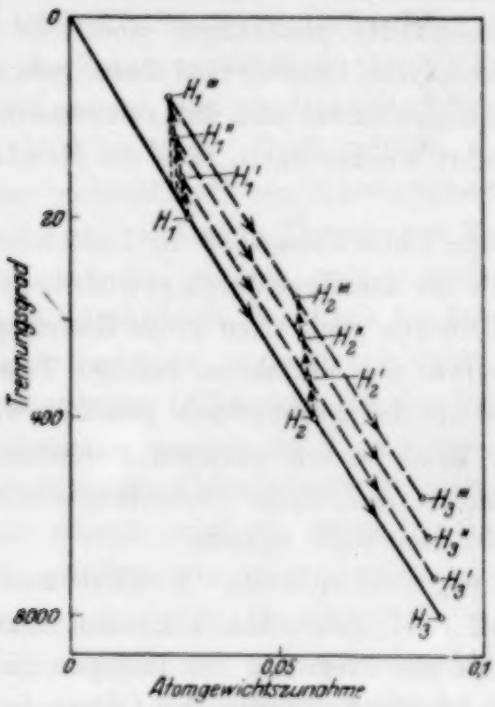


Fig. 1.

Die theoretische Zunahme des Atomgewichts von Chlor (*X*-Achse) mit dem Trennungsgard (*Y*-Achse). Der Trennungsgrad ist der Bruch der Chlormenge vor der Diffusion des Chlorwasserstoffs durch die Chlormenge des nichtdiffundierten Rückstandes. Auf einer *Z*-Achse sind die Zahlen aufgetragen, mit denen die Trennungsreihen benannt sind; dadurch kommen die mit kurzen Strichen ausgeführten Linien wie H_1'', H_2'', H_3'' fast senkrecht über die in der horizontalen Fläche xy gezogene Linie O, H_1, H_2 H_3 zu liegen. Die letztere Linie ist scheinbar gerade, in Wirklichkeit aber leicht gekrümmt. Die ursprüngliche Gasmenge (O), die mit dem Trennungsgrad 20 diffundierte, hinterließ den Rückstand H_1. (Der hierzu gehörige diffundierte Teil ist nicht in der Figur angegeben, da er zu Diffusionen mit dem Trennungsgrad 2 verwendet wurde). Nun ließ man H_1 diffundieren; mit dem Trennungsgrad 20 entstand daraus H_2, die diffundierten $^{19}/_{20}$ wurden in einer neuen Trennungsreihe als H_1 verwendet. Als dann H_2 diffundierte, gab $^1/_{20}$ davon H_3, die undiffundierten $^{19}/_{20}$ wurden mit H_2' vereinigt. So enthielt H_2' die leichte Fraktion von H_2 und auch die schwere Fraktion von H_1', deren Atomgewichte praktisch gleich waren. Eine Folge der Vereinigung der Fraktionen war, daß die Masse H_2' viel größer war als die von H_2. Als nun H_3' aus der großen Masse H_2', H_3 aber aus der kleinen Masse H_2 enstand, war die Masse von H_3' 1,9 mal größer als die von H_3. Die vereinigten schweren Fraktionen H_3, H_3', H_3'' und H_3''' umfaßten 9 mal so viel Material wie H_3 allein, doch war ihr mittleres Atomgewicht nur um ein Weniges kleiner. Im Text bezieht sich der Trennungsgrad 8000 auf die allerschwerste Fraktion H_3; die bestimmten Atomgewichte sind jedoch die der vereinigten schweren Fraktionen. So ist die größte Atomgewichtszunahme, die erreicht wurde, etwas größer als die im Text angegebene. Ein Beispiel: Der Trennungsgrad für H_1''' ist durch den Schnittpunkt der von H_1''' abwärtsverlaufenden Linie mit der Linie OH gegeben, das heißt, daß dieser Punkt die Vertikalprojektion von H_1''' auf die Ebene xy ist.

unter, daß die Moleküle voneinander abgelegene und unabhängige Wege durch äußerst feine Poren einschlagen, wobei sie wiederholt auf die Wand, doch verhältnismäßig selten aufeinanderprallen. Für diesen Fall ist der Grad der Diffusion der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht umgekehrt proportional. Molekül-Diffusion in ein Vakuum hinein bezeichnet Graham als „Einzeldiffusion" oder „Atmolyse".

Wenn zwei Gase der Molekül-Diffusion ineinander von den beiden entgegengesetzten Seiten einer Membran aus unterworfen werden, so muß dieser Prozeß sich für die Trennung von Isotopen genau so gut eignen, als wenn die Gase der Einzeldiffusion ausgesetzt wären, da ja die Bewegungen der Molekülarten voneinander unabhängig sind. Es hat diese Methode die Vorzüge, daß erstens ein zweites Gas dazu gebraucht werden kann, das Diffusionsgut hinwegzuführen, und daß zweitens die Arbeit bei Atmosphärendruck ausgeführt werden kann, falls die Membran genügend feine Poren hat.

Die Diffusion von Chlorwasserstoff in Luft hinein: Die Trennung von Isotopen mit Hilfe der Atmolyse durch gewöhnliche poröse Membranen bringt mit niederen Drucken auch allzu große Raummengen der Gase zur Anwendung. Und so war das Verfahren, das zur Trennung der Isotopen des Chlorwasserstoffs als das geeigneteste gewählt wurde, das der Gasdiffusion durch eine Membran aus porösem Porzellan. Es ist möglich und sogar wahrscheinlich, daß einige Porzellanporen so fein waren, daß auch Molekül-Diffusion eine Rolle spielte.

4. Die Trennung isotopischer Fraktionen des Chlors. In den Jahren 1916 und 1917 haben Harkins und Turner die Diffusion von elementarem Chlor zur Trennung der Isotopen in großem Maße vorgenommen. Danach ist die Auflösung des Chlors in Isotopen auf vergleichbarer Trennungsstufe nur halb soweit vorgeschritten als die des Chlorwasserstoffes, vorausgesetzt, daß elementares Chlor aus zwei Isotopen besteht. Wäre sie nämlich gleich weit vorgeschritten, so müßte man drei Isotopen des Chlors annehmen und doch nur zwei des Chlorwasserstoffs. Es wurde diese Arbeit nach der Ausführung der Diffusionen unterbrochen, ohne daß die Atomgewichte der leichten und schweren Fraktionen bestimmt worden wären. Im Sommer des Jahres 1918 ließen Harkins und Turner eine größere Menge Chlorwasserstoffgas diffundieren, wobei sie denselben Apparat benutzten, der im folgenden beschrieben werden wird. Abermals wurde die Arbeit vor den Atomgewichtsbestimmungen unterbrochen.

Im Oktober 1919 wurde die Apparatur in guten Stand gesetzt und während der Monate November und Dezember ließ man Chlorwasserstoff-

gas so rasch als möglich diffundieren. Ende Dezember erreichte der Trennungsgrad 8000, was eine nennenswerte Trennung bedeuten sollte. Daher wurden im Januar fünf genaue Atomgewichtsbestimmungen des Chlors in den schweren Fraktionen ausgeführt. Das Resultat war das bereits erwähnte, die mittlere Zunahme des Atomgewichts betrug 0,055 Einheiten*; soweit war die Trennung gediehen, als sie in Physical Review vom Februar 1920 angekündigt wurde.

Die Menge Chlorwasserstoff, die die schwere Fraktion vom Januar 1920 enthielt, war ungefähr 10 g.

Die Theorie zu einer solchen Diffusion, die eine Kombination aus Gas- und Molekül-Diffusion ist, ist einigermaßen unsicher, und zwar, weil erstens die Effekte der Zusammenstöße der Gasmoleküle, was die Erhaltung der Geschwindigkeit angeht, und zweitens die Effekte der Molekülschläge auf die Wände nicht klar sind. Doch wurden, um einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der wahrscheinlichen Schwierigkeit der Trennung zu erhalten, nach Rayleighs einfacher Theorie der Molekül-Diffusion Rechnungen ausgeführt. Als das geschah, war es noch unbekannt, daß Chlor aus Isotopen besteht, doch hatte Harkins im Jahre 1915 vorausgesagt, daß es aus Isotopen bestünde, und er zog dabei in Betracht, daß die häufigste der beobachteten Differenzen zweier benachbarter Isotopen 2 ist. Dieser Gedankengang war es, der dazu leitete, daß jene Rechnungen mit den Atomgewichten der Chlorisotopen 35 und 37 ausgeführt worden sind. Doch wurde damals auch die Möglichkeit erwogen, freilich nicht für wahrscheinlich gehalten, die Atomgewichte wären 35 und 36.

5. Die Methode der Verarbeitung der Fraktionen. Während Atomgewichtsbestimmungen nur mit den schweren Fraktionen gemacht wurden, erstreckten sich die Diffusionsversuche auch auf die leichten Fraktionen. Bei den schweren Fraktionen war der Trennungsgrad bei jeder Trennungsstufe 20, bei den leichten Fraktionen war er 2. Das allgemeine Schema, das angewendet wurde, wird aus Fig. 1 klar.

6. Die Apparatur und die Methode zur Diffusion. Der Apparat (Fig. 2) bestand im wesentlichen aus folgenden Teilen: In der 20 Literflasche (1) wurde Chlorwasserstoffgas Tag und Nacht in gleichmäßigem Strome aus konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure** ent-

* Im März wurden weitere fünf Bestimmungen ausgeführt. Zu dieser Zeit war der Trennungsgrad weiter erhöht worden und es wurde gefunden, daß die Zunahme des Atomgewichts 0,065 Einheiten betrug.

** Einen großen Teil der Arbeit über lief durch Röhre (4) in die Vorratsflasche (1), die teilweise mit Schwefelsäure gefüllt war, konzentrierte Salzsäure ein.

wickelt. In dem geräumigen Kolben (5) wurde das Chlorwasserstoffgas aus Natriumchlorid mit Schwefelsäure gebildet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde bei (9) gemessen. Das Gas wurde mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet (12) und strich dann durch eine Reihe von irdenen Röhren (14), wie sie zu Rauchpfeifen Verwendung finden. Die Menge Chlorwasserstoff, die schließlich durch die ganze Reihe von Röhren hindurchgelangte (schwere Fraktion), wurde in ganz besonders gereinigtem

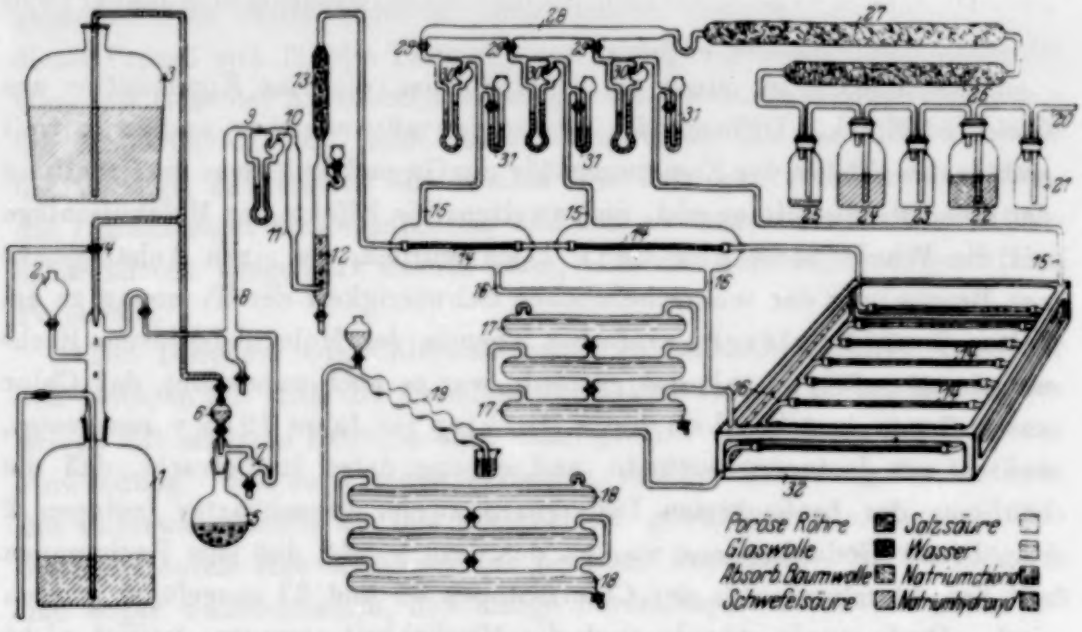


Fig. 2. Der bei der ersten Trennung des Chlors in Isotope benutzte Apparat.

Wasser absorbiert. Dabei sorgte die Schwefelsäure in (19) dafür, daß nicht Wasserdampf aus dem Absorptionsapparat (18) zurück in die porösen Röhren gelangte.

Die leichte Fraktion wurde durch einen raschen, gereinigten und getrockneten Luftstrom hinweggeführt, der bei (15) an das Absorptionssystem herankam. Der Chlorwasserstoff der leichten Fraktion wurde in (17) absorbiert.

Alle porösen Röhren (14) wurden auf das Sorgfältigste auf die Abwesenheit von Wandlöchern hin geprüft und dabei wurde gefunden, daß keine Löcher vorhanden waren, deren Größe die der Wandporen um vieles übertraf. Die Menge des Gases, das durch die porösen Röhren floß, wurde so reguliert, daß sich der praktisch konstante Trennungsgrad 20 ergab und der Druck außerhalb der porösen Röhren wurde etwas höher gehalten als in ihrem Innern. Diese Maßnahme wurde angewendet, um allem Durchdunsten des Chlorwasserstoffgases durch die Wände vor-

zubeugen und so eine reine Diffusion zu sichern. Nach der ersten und auch nach jeder darauffolgenden Diffusion wurde der Chlorwasserstoff mit allerreinstem Natriumbicarbonat in Natriumchlorid umgesetzt. Dieses Natriumchlorid war dann weiterhin in Kolben (5) die Quelle für den Chlorwasserstoff.

7. Die Bestimmung der Änderung des Atomgewichts. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die die Änderung des Atomgewichts mit einer Genauigkeit von 0,001 oder 0,002 Einheiten festzustellen erlaubt. Der Grundgedanke dazu war der, äquimolekulare Lösungen von gewöhnlichem und isotopischem Chlorwasserstoff herzustellen und darauf ihre Dichten mit großer Genauigkeit zu bestimmen, woraus sich dann die Änderung des Atomgewichts ergeben würde. Die Methode wurde zuerst auf die unten wiedergegebene Hypothese gegründet; später, bei einem Vergleich mit anderen Methoden größter Schärfe, hat sich definitiv herausgestellt, daß die Änderung des Atomgewichts mit dem hohen Grade der Genauigkeit gefunden wird, der oben angegeben worden ist.

Die Hypothese, von der zuerst Gebrauch gemacht wurde, lautet: Die Atomvolumina von Isotopen und gleichfalls ihrer chemischen Eigenschaften sind so sehr gleich, daß kein nennenswerter Fehler entstehen kann, wenn man annimmt, daß sie in diesen beiden Hinsichten vollständig gleich sind. So wurde von Soddy* und Richards** bewiesen, daß die Isotopen des Bleies im Bereich der Fehler des Experimentes dieselben Atomvolumina haben. Daß aber die Identität der Bleisorten in chemischer Hinsicht fast vollständig ist, zeigte eine gemeinsame Untersuchung von Gale, Aronberg und dem einen der Autoren***, deren Resultat war, daß der Unterschied in den Werten der Wellenlänge λ 4058, zu dem ein Unterschied der Atomgewichte um 0,9 Anlaß gibt, nur ein Millionstel der Wellenlänge beträgt. Durch Merton**** ist die Entdeckung bestätigt worden. Danach mußte man erwarten, daß der Unterschied in den chemischen Eigenschaften der Isotopen sehr klein ist. Wenn nun auch diese Hypothese den Rechnungen zugrunde lag, so ist doch der Beweis dafür, daß eine Trennung überhaupt stattfand, ganz unabhängig

---

* F. Soddy, Nature **94**, 615, 1915.

** Th. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 221, 1916 und „Presidential Address to the American Association for the Advancement of Science" 1918.

*** W. D. Harkins und L. Aronberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **3**, 710—715, 1917; Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1328—1335, 1920; L. Aronberg, Astrophys. Journ. **47**, 96—103, 1918.

**** T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **96**, 388—395, 1920.

von der Hypothese. Der Beweis liegt darin, daß es nicht möglich war, Unterschiede der Atomvolumina festzustellen, falls nicht die Trennungsoperationen angewendet wurden.

Für die einfachste Methode der Messung der Atomgewichtsänderung wurde gehalten, die Dichten von zwei Salzsäurelösungen genau zu bestimmen, von denen die eine mit wohlgereinigtem, gewöhnlichem Chlorwasserstoff („Vergleichssäure"), die andere mit Chlorwasserstoff aus dem Diffusionsapparat („isotopische Säure") bereitet wurde, und diese Dichten miteinander zu vergleichen. Dabei sollten die molekularen Konzentrationen dieser beiden Säuren zuerst auf denselben Wert gebracht und dann erst die spezifischen Gewichte ihrer Lösungen bestimmt werden, deren Verhältnisse zueinander dem Verhältnis der Molekulargewichtsformeln der beiden Säuren gleich ist. Offenbar sollte das spezifische Gewicht der isotopischen Säure größer sein als das der Vergleichssäure, da die vorliegende Untersuchung sich mit den schweren Fraktionen befaßte. Es gelten:

$$M_i = 36{,}468\, W_i/W_c \qquad (1)$$

$$A_i = M_i - 1{,}008 \qquad (2)$$

oder

$$\Delta A = 36{,}468\, \Delta W/W_c \qquad (3)$$

Hier sind M_i und A_i das Molekulargewicht von Chlorwasserstoff und das Atomgewicht von Chlor. W_i und W_c sind die Gewichte von isotopischer und Vergleichssäure in ein und demselben Volumen (gefülltes Pyknometer), und ΔW ist die Zunahme des Gewichtes, die stattfindet, wenn man die Vergleichssäure durch isotopische Säure ersetzt. Gleichung (3) gibt sehr genaue Resultate. Zu ihrer Anwendung ist es unnötig, die Werte der Gewichte sowohl der Vergleichssäure als auch der isotopischen Säure mit großer Exaktheit zu bestimmen. Nötig ist aber die Kenntnis des genauen Wertes der Gewichtszunahme.

8. Einstellung der Dichten von isotopischer und Vergleichssäure. Der isotopische Chlorwasserstoff wurde mit reinstem Natriumbicarbonat zu Natriumchlorid umgesetzt. Dann wurde das Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und der isotopische Chlorwasserstoff in so viel Wasser geleitet, daß die resultierende Säure ungefähr die Konzentration 5,5 Mol in 1000 g Wasser hatte. Schließlich wurde die Dichte der Säure mit Hilfe eines besonderen Pyknometers bestimmt.

Gewöhnliche, vorzüglich gereinigte Salzsäure wurde in derselben Weise behandelt und als Standardlösung zum Vergleich verwendet.

9. Die Methode der Titration. Zu allererst wurde eine Serie von Standardlösungen des Indikators* in 125 ccm-Kolben mit dicht schließenden Glasstopfen bereitet. In jeden dieser Kolben wurde dieselbe Raummenge von Leitfähigkeitswasser und dieselbe Menge von Methylorange gefüllt, die hernach bei den Titrationen verwendet wurden. In die Kölbchen wurden der Reihe nach 0, 2, 4 und 6 Tropfen von 0,01 n-Salzsäure eingetropft. Als beendet galt eine Titration, wenn der Farbton der Lösung zwischen den Farbtönen im 2 Tropfen- und 4 Tropfen-Kolben lag; dabei konnte bei gutem Tageslicht der Effekt eines einzigen Tropfens von 0,01 n-Base mit Leichtigkeit verfolgt werden. Eine 1 n-Lösung von Natriumhydroxyd wurde dazu gebraucht, die Titration so weit zu führen, daß sie mit einem weiteren Tropfen am Endpunkt war, mit 0,01 n-Lösung derselben Base wurde die Titration abgeschlossen. Es wurden Gewichtsbüretten von 60 g Kapazität verwendet; sie wurden auf einer Wage gewogen, die bis zu 0,02 mg empfindlich war. Die Erfahrung lehrte, daß bei Verwendung eines zähen Vakuum-Hahnfettes jeder Gewichtsverlust der Büretten, der auf Verdampfung der Lösungen durch die Hähne aus eingeriebenem Glas zurückzuführen gewesen wäre, völlig ausgeschlossen wurde.

Die Proben zur Titration wurden so gewogen, daß man 5 ccm der 6 n-Lösung abmaß, nämlich tropfenweise in den Kolben fügte, und dann deren Gewicht auf derselben Wage bestimmte, die zur Wägung des Pyknometers Verwendung fand. Es wurde darauf geachtet, daß die eingeriebenen Glasstopfen dieser Kölbchen für die Probenahmen während der gesamten Bestimmung trocken blieben.

Die Reinigung der Säure: Die Säure, die in der Analyse als Bezugs- oder Vergleichssäure gebraucht wurde, behandelte man mit Kaliumpermanganat und erhitzte sie damit, um alles Jod, Brom oder Chlor auszutreiben. Die Säure wurde dann destilliert, wobei man das erste Drittel und das letzte Viertel verwarf.

Die isotopische Säure wurde auf verschiedenen Wegen gereinigt. Wie gesagt, wurde sie durch die Einwirkung sehr reiner Schwefelsäure auf chemisch reine Salzsäure erzeugt. Das Gas kam nur mit sorglich gereinigtem und getrocknetem Glas und porösem Porzellan in Berührung und wurde in Leitfähigkeitswasser absorbiert. Nach der zweiten Diffusion wurde das durch Umsetzung der Säure mit sehr reinem Natriumbicarbonat erhaltene Salz mehrere Male aus reinem Wasser umkristallisiert und dabei

* Methylorange wurde verwendet.

jedesmal sehr sorgfältig mit reinem Wasser ausgewaschen. In der Mutterlauge dieser Kristallisationen ließ sich keine Spur Jod nachweisen, als die Prüfung darauf mit einer Reaktion gemacht wurde, die, wie wiederholt festgestellt worden war, einen Teil Jod in 20000 Teilen Natriumchlorid wahrzunehmen gestattete. Auch konnte kein Brom in diesen Mutterlaugen nachgewiesen werden. Doch verließen wir uns nicht allein auf diese Tatsache. Um das Brom ganz bestimmt auszuschließen, wurden nämlich außer diesen drei Kristallisationen noch weitere Reinigungen ausgeführt. Die Endfraktion wurde durch Ausfällen des Natriumchlorids aus seiner Wasserlösung durch Zusatz von isotopischem Chlorwasserstoff gereinigt. Das Natriumhydroxyd, das zur Analyse gebraucht wurde, war bromfrei. Der Thermostat war auf 0,001° genau eingestellt und das Pyknometer bestand aus einem weiten kugelförmigen Raum von 14 ccm Inhalt mit einem kurzen, sehr engen Halse und einer sehr feinen Marke an seinem engsten Punkte. Oberhalb des Halses war ein Kügelchen, das groß genug war, Lösungsmengen aufzunehmen, die durch Wärmeausdehnung im Halse emporstiegen. Zu diesem kleinen Kugelraum paßte sehr genau ein eingeriebener Glasstopfen und ebenfalls sehr feine Röhrchen zum Füllen und Entleeren.

Was die Einfachheit der benutzen Gleichungen anbetrifft, so ist das oben beschriebene Verfahren als besonders einfach anzusehen. Doch stellte sich heraus, daß eine andere Methode, was Zeit und Material angeht, ökonomischer ist. Sie besteht darin, daß man erst die Vergleichs- und isotopische Säure auf dieselbe Dichte bringt und dann durch Titration die Anzahl der Moleküle von Chlorwasserstoff bestimmt, die diese Lösungen enthalten. Es hat dann die Säure im Pyknometer die größere molekulare Konzentration im Falle der Vergleichssäure. Sehr genaue Dichtebestimmungen wurden mit Lösungen gewöhnlicher Salzsäure von Herrn Dull im hiesigen Laboratorium ausgeführt. Aus seinen Beobachtungsdaten kann man errechnen, daß die „scheinbare Dichte" von Chlorwasserstoff in 5,91 n-Salzsäure 1,758, in 5,79 n-Salzsäure 1,7852 beträgt. In 5,20 n-Säure ist sie 1,787 und in 2,31 n-Säure 1,856.

Die Differenz der Titrationswerte von Vergleichs- und isotopischer Säure kann leicht für irgend eine Atomgewichtszunahme des Chlors errechnet werden. Man rechnet die Gewichtszunahme aus, die man verzeichnen könnte, wenn die Vergleichssäure im Pyknometer durch isotopische Säure von gleichem Titrationswert ersetzt würde. Dann rechnet man die Zahl der Äquivalente von Chlorwasserstoff der isotopischen Säure aus, welche durch Wasser von der Dichte 0,997077 (oder 0,99604, ge-

wogen mit Messinggewichten in Luft, falls die Thermostatentemperatur 25° ist) ersetzt werden müssen, um das Gewicht der isotopischen Säure um den Wert der obengenannten Differenz zu verringern. Das liefert die Differenz der Titrationswerte der zwei Lösungen, wenn diese auf gleiche Dichte eingestellt sind. Die Differenz soll in Gewichtsteilen 0,01 n-Natriumhydroxydlösung ausgedrückt werden, weil die Titration mit Base dieser Konzentration beendet wurde, wenn sie auch mit 1 n-Base begonnen wurde.

$$\Delta T = \frac{V \cdot N \cdot \Delta A}{1000\, M_e} \cdot \frac{d_{HCl}}{d_{HCl} - d_{H_2O}} \cdot \frac{1}{10^{-5}} \tag{4}$$

oder

$$\Delta A = \frac{100 \cdot \Delta T \cdot (d_{HCl} - d_{H_2O})}{d_{HCl}} \cdot \frac{M_e}{V \cdot N} \tag{5}$$

Die Symbole bedeuten hier dasselbe wie in den früheren Gleichungen, nur daß die folgenden neuen Symbole eingeführt wurden: M_e ist das Äquivalentgewicht von Chlorwasserstoff in der Vergleichssäure, es ist in den vorliegenden Versuchen 36,468; N ist die Normalität der Vergleichssäure: d_{HCl} ist die scheinbare Dichte von Chlorwaserstoff in der Vergleichssäure; d_{H_2O} ist die Wasserdichte bei derselben Temperatur; ΔT ist die Differenz in Gramm von $^1/_{100}$ gewichtsnormaler Natriumhydroxydlösung, wie sie der Differenz der Gewichte des Pyknometers entspricht, wenn es mit der einen und dann mit der anderen Säurelösung gefüllt ist; 10^{-5} ist die Anzahl der Äquivalente Natriumhydroxyd in 1 ccm von 0,01 n-Base. V ist das Pyknometervolumen in Kubikzentimeter. Wenn V ccm titriert werden, so muß man offenbar die rechte Seite der Gleichung (5) für ΔA mit V/V multiplizieren.

Es seien T_e und T_i die Titrationswerte der isotopischen und der Vergleichssäure. Dann kann man offenbar Gleichung (5) die folgende Form geben

$$\Delta A = \left(\frac{T_e}{T_i} - 1\right) \frac{d_{HCl} - d_{H_2O}}{d_{HCl}} \cdot M_e \tag{6}$$

Über die Systematik der Isotopen. II.

Von **Guido Beck** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1928.)

Es wird der Versuch gemacht, aus den im ersten Teile dieser Untersuchung besprochenen Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Isotopen auf einige Modelleigenschaften der Kerne zu schließen.

§ 1. Einleitung. Der systematische Aufbau der Isotopen läßt vermuten, daß es möglich sein werde, den Aufbau der Atomkerne in ähnlicher Weise, wie dies für das periodische System der Elemente geschehen ist, durch ein Modell zu deuten. Die Grundlage für das Modell des periodischen Systems bilden das Pauli-Prinzip, der Spin und das — Coulombsche — Kraftfeld. Im ersten Teile dieser Untersuchung* ist nun gezeigt worden, daß das Pauli-Prinzip und der Spin des Elektrons auch im Aufbau der Kerne eine wichtige Rolle spielen. Unbekannt ist für die Kerne nur das Kraftfeld, wir wissen lediglich, daß es vom Coulombschen Felde abweichen muß. Das Problem des Kernaufbaues ist aber auch in anderer Beziehung wesentlich komplizierter als das analoge Problem des Aufbaues des periodischen Systems der Elemente. Beim letzteren hat man nämlich nur einen einzigen Baustein, das Elektron, zu verwenden, während im Kern deren drei vorkommen: das α-Teilchen, das Proton und das Elektron. Dementsprechend zerfällt dieses Problem in drei getrennte Teilprobleme.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Kernen vom Atomgewicht $4n$**. In diesen Kernen scheinen die Protonen keine Rolle zu spielen, so daß hier nur zwei Bausteine in Betracht zu ziehen sind. Die übrigen Kerne leiten sich aus denen vom Gewicht $4n$ einfach durch Anlagerung von Protonen und Elektronen ab, wie aus der Tabelle der Isotopen zu ersehen ist. Daß diese Anlagerung sozusagen sekundärer Natur ist und in den Kernaufbau nicht tiefer eingreift, folgt daraus, daß der Aufbau der Kerne vom Atomgewicht $4n + k$, $k = 1, 2, 3$, dem der Kerne vom Gewicht $4n$ parallel geht, wie man ohne weiteres der Tabelle entnimmt. Am klarsten tritt das vielleicht bei den radioaktiven Substanzen zutage, wo der Zerfall der U-Reihe (Atomgewicht $4n + 2$) dem Zerfall der Th-Reihe (Atomgewicht $4n$) wesentlich parallel

---

* ZS. f. Phys. **47**, 407, 1928. Im folgenden wird ständig auf die dieser Note beigefügte Tabelle verwiesen.

** In der Tabelle stehen diese Kerne in der Kolonne β.

verläuft, unabhängig von dem angelagerten Aggregat. Wir können daher die drei Teilprobleme des Kernaufbaues in folgender Weise charakterisieren, wenn wir von der Frage nach der Struktur des α-Teilchens selbst absehen:

1. Das Verhalten der α-Teilchen.
2. Das Verhalten der Kernelektronen (Anlagerungselektronen).
3. Die Anlagerung von Protonenaggregaten.

Zunächst beschränken wir uns also der Einfachheit halber auf die Kerne vom Atomgewicht $4n$. In I wurde gezeigt, daß sich beim Aufbau dieser Kerne folgendes ergibt: Gehen wir etwa vom Kern Ne 20 aus, so werden zunächst eine Anzahl von α-Teilchen angelagert. Nach fünf derartigen Anlagerungen werden plötzlich zwei Elektronen in den Kernverband aufgenommen (Ar 40), dann folgen wieder eine Anzahl von α-Teilchen, dann wieder zwei Elektronen usw. Diese Elektronen, von deren Verhalten im folgenden im wesentlichen die Rede sein wird, sollen als Anlagerungselektronen bezeichnet werden, zum Unterschied von den Kernelektronen, welche in einem α-Teilchen gebunden sind.

§ 2. Modell bei nichtcoulombschem Felde. Es ist bekannt, daß in der Nähe des Kernes das Coulombsche Kraftgesetz versagt. Wir wollen daher untersuchen, welche Elektronenbahnen bei einem Kraftfeld auftreten können, das vom Coulombschen abweicht. Um den Typus eines derartigen Modells festzustellen, betrachten wir einen einfachen Spezialfall. Das Zusatzpotential zum Coulombschen Felde sei gegeben durch $f(r)$. Da wir uns für unseren Zweck damit begnügen können, Kreisbahnen zu betrachten, so gilt dann

$$\left.\begin{aligned} \frac{m v^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\,\frac{1}{r} &= \frac{a}{r^2} - \frac{\partial f(n)}{\partial r}, \\ \frac{m v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\cdot r &= \frac{s\,h}{2\pi}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wobei $a = P \cdot e^2$ gesetzt ist. P bedeutet dabei die Anzahl der wirksamen Ladungen des Zentrums, s ist die azimutale Quantenzahl.

Die Energie einer Kreisbahn ist gegeben durch

$$E = \frac{m c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - \frac{a}{r} - f(r) \tag{2}$$

oder unter Berücksichtigung von (1) durch

$$E \backsim -r\frac{\partial f(r)}{\partial r} - f(r), \tag{3}$$

wenn wir berücksichtigen, daß r ungefähr von der Größenordnung 10^{-12} cm im Kern ist und daß infolgedessen nach (1) die Geschwindigkeit v nahezu gleich der Lichtgeschwindigkeit wird. Für den Radius r ergibt sich aus (1) die Bestimmungsgleichung

$$\left(\frac{shc}{2\pi} - a\right) = -r^2\frac{\partial f(r)}{\partial r}. \tag{4}$$

Aus (3) und (4) erkennt man, daß je nach Wahl der Potentialfunktion $f(r)$ die Energieniveaus sowohl positiv als auch negativ werden können, und zwar erhält man

$$E > 0 \quad \text{für} \quad f(r) = \frac{b}{r^{1+\varepsilon}},$$

$$E < 0 \quad \text{für} \quad f(r) = \frac{b}{r^{1-\varepsilon}},$$

wobei ε irgend eine positive Zahl darstellt. Insbesondere kann man auch erreichen, daß z. B. die ersten Niveaus zu einer negativen Energie gehören, also stabil sind, während die höheren positiven Energiewerten entsprechen.

Die strenge Behandlung eines derartigen speziellen Modells nach der Quantenmechanik begegnet mathematischen Schwierigkeiten. Da wir aber über die im Kern wirksamen Kräfte, bzw. Wechselwirkungsenergien nicht orientiert sind, hat ein derartiges spezielles Modell auch wenig Interesse. Es soll hier lediglich versucht werden, aus der obigen Betrachtung einige Anhaltspunkte zu gewinnen, welche sich, unabhängig von irgend einem speziellen Modell, zur Deutung der empirisch gegebenen Verhältnisse verwenden lassen.

Wir betrachten also ein Modell, das — außer den Bahnen der Atomhülle — nur eine endliche Zahl von stabilen Bahnen in der Nähe des Kerns besitzt. Die übrigen Zustände sollen mit dem kontinuierlichen Spektrum kombinieren, somit instabil sein. Wie in (4) soll die Anzahl der stabilen Bahnen eine Funktion von P, der Anzahl der wirksamen Ladungen im Kern, sein. Ein derartiges Modell ist auch nach der Quantenmechanik möglich.

Das Pauli-Prinzip besagt nun, daß in jeder Quantenbahn höchstens zwei, bzw. wenn wir zwischen den beiden möglichen Spinrichtungen des

Elektrons unterscheiden. höchstens ein Elektron sitzen kann. In unserem Modell haben daher, wenn wir uns auf den energetisch stabilsten Grundzustand beschränken, nur eine endliche Anzahl von Anlagerungselektronen Platz, und zwar ist diese Anzahl abhängig von P. Das ist gerade das, was wir für den Aufbau der Isotopen brauchen. Wenn wir neue α-Teilchen in den Kern aufnehmen, so ändert sich dadurch P; es kann dabei unter Umständen eine neue Bahn stabil werden, in welche zwei neue Anlagerungselektronen aufgenommen werden können. Wenn umgekehrt beim radioaktiven Zerfall eine Anzahl von α-Teilchen dem Kern entzogen werden, so wird eine bisher stabile Bahn instabil und die Folge ist die Emission der in ihr sitzenden Elektronen. Diese Vorstellung ist allerdings noch zu roh, um über die beobachteten β-Strahlenspektren detailliertere Aussagen zu machen.

Die entgegengesetzte Möglichkeit, daß die Anzahl der stabilen Quantenzustände im Kern unendlich ist, kommt kaum in Frage. Wären etwa alle diese Zustände stabiler als die Bahnen der Atomhülle, so könnte sich offenbar die Atomhülle gar nicht ausbilden, da alle ihre Elektronen in den Kern stürzen müßten. Es bliebe daher nur die Annahme, daß die Mehrzahl der Kernbahnen zu geringeren Energiewerten gehört, als die Bahnen der Atomhülle im Grundzustand. Derart labile Kernzustände müßten sich aber bereits beim Wasserstoffspektrum irgendwie bemerkbar machen, und für solche Terme besteht bisher nicht der geringste Anhaltspunkt.

Wir nehmen also an, daß die endliche Anzahl der Anlagerungselektronen eine Folge davon ist, daß von vornherein nur eine endliche Anzahl von stabilen Bahnen vorhanden ist, während für die Elektronen der Atomhülle eine unendliche Anzahl solcher Bahnen existiert. Erst die Wechselwirkung der Elektronen hat zur Folge, daß auch in der Atomhülle nur eine endliche Anzahl von Elektronen gebunden wird.

§ 3. **Modelleigenschaften der Kerne.** Da es vorläufig nicht möglich ist, ein Modell der oben besprochenen Art streng durchzurechnen und ein derartiger Versuch erst dann interessant ist, bis irgend ein Anhaltspunkt über die im Kerne wirkenden Kräfte vorliegt, wollen wir hier den umgekehrten Weg einschlagen und aus der Tabelle der Isotopen einige Eigenschaften des Kernmodells zu erfahren trachten. Wir betrachten also zunächst ein willkürliches gequanteltes Modell, dessen Energiewerte bis auf eine endliche Anzahl negativer Werte positiv sein sollen:

$$E_{s,t} = F(s, t; P) \begin{matrix} < \\ \geqq \end{matrix} \begin{matrix} 0 \text{ für } s = 1, 2 \ldots s_n, \\ 0 \text{ für } s > s_n. \end{matrix} \qquad (5)$$

s und t seien zwei Quantenzahlen, P bedeute wie oben die Anzahl der wirksamen positiven Ladungen. Warum wir zwei Quantenzahlen verwenden, wird unten klar werden. Die Anzahl der stabilen Quantenbahnen wird dann durch die Anzahl der positiven, ganzzahligen Lösungen für s und t gegeben, welche der Beziehung

$$F(s, t; P) < 0 \tag{6}$$

genügen.

Rechnen wir je zwei Bahnen, die sich nur durch die Spinrichtung der in ihnen befindlichen Elektronen unterscheiden, so wie es bei der Atomhülle üblich ist, als einfache Bahn, so ist diese Anzahl B gleich der halben Anzahl der Anlagerungselektronen.

Wir müssen nun noch eine geeignete Annahme über die Anzahl der wirksamen Ladungen P machen. Bei den von uns betrachteten Isotopen

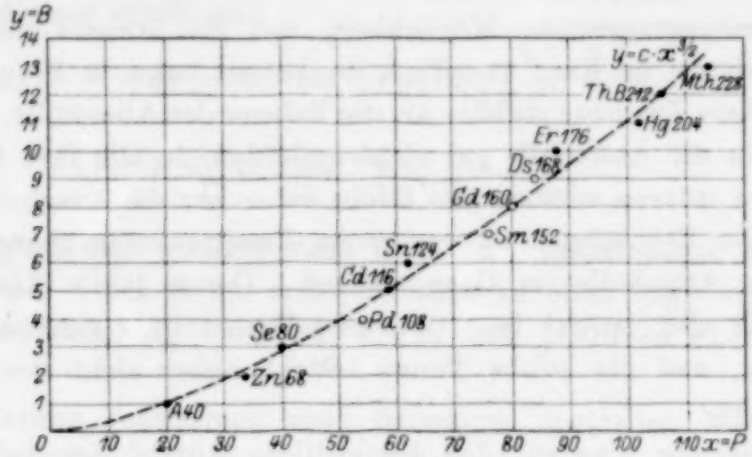


Fig. 1.

vom Atomgewicht $4n$ hängt P außer von der Anzahl der positiven Ladungen der im Kern befindlichen α-Teilchen, $2n$, noch von der Abschirmung der übrigen Kernelektronen ab. Aus der Tatsache, daß beim Stabilwerden neuer Bahnen im Kern jeweils zwei Anlagerungselektronen gleichzeitig in den Kernverband aufgenommen werden, haben wir bereits in I. geschlossen, daß die Wechselwirkung zweier Elektronen jedenfalls beträchtlich kleiner ist, als die Wirkung des Restkerns auf ein Elektron. Wir werden daher zunächst die Abschirmung vernachlässigen und $P = 2n$, dem halben Atomgewicht gleichsetzen. Wir können dann B als Funktion des Atomgewichts der Kerne, und damit auch als Funktion von P der Tabelle der Isotopen entnehmen (Fig. 1).

Die Punkte . in Fig. 1 stellen diejenigen beobachteten Isotopen dar, bei denen ein neues Paar von Elektronen angelagert wird, die Kreise ○ sind solche Isotope, bei denen der Beginn einer neuen Zweierschale nach

dem Gang der Atomgewichte zu erwarten ist, die aber noch nicht gemessen wurden. Die letzteren sind daher noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die aber, wie man aus der Figur ersieht, keineswegs so stark sein kann, daß sie die einfache Gesetzmäßigkeit stören kann.

Die Punkte der Figur liegen näherungsweise auf einer Parabel

$$y = c \,.\, x^{3/2}. \tag{7}$$

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber ein treppenförmiger Verlauf, der den einfachen parabolischen Anstieg stört. Merkwürdigerweise sind es sukzessive Gruppen von 1, 2, 3, 4 Punkten, die etwas von der Parabel abweichen. Dieser Umstand deutet auf folgendes hin:

Denken wir uns zunächst ein entartetes System, dessen Terme der Reihe nach ein-, zwei-, drei- bzw. vierfach seien. Das Termspektrum des Kernmodells soll nun aus dem des entarteten Systems durch Aufspaltung der Terme (etwa durch eine äußere Störung) entstehen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, haben wir in (5) zwei Quantenzahlen eingeführt. Wir können s als Hauptquantenzahl auffassen, welche die Energieterme der zunächst unaufgespaltenen Schalen festlegt, während t als Nebenquantenzahl die Art der Aufspaltung bestimmt. Dabei muß die Beziehung erfüllt sein:

$$0 < t \leqq s. \tag{8}$$

Die Anzahl der möglichen Bahnen für die Anlagerungselektronen ist dann bei abgeschlossener Schale nach (10) gegeben durch $B = \frac{s\,(s+1)}{2}$. Dies in (7) eingesetzt, ergibt

$$s\,.\,(s+1) = 2\,.\,c\,.\,P^{3/2}. \tag{9}$$

Der Aufbau der Kerne vom Atomgewicht $4n$ läßt sich also in einfacher Weise durch ein Modell darstellen, welches den Bedingungen (5) und (8) genügt und die quantitative Beziehung (9) erfüllt. Ein anschauliches Bild eines solchen Modells gibt etwa ein Zentralaggregat, in welchem alle positiven Ladungen des Kernes vereinigt zu denken sind und welches von einer Elektronenhülle umgeben ist. Das Feld weicht dabei vom Coulomb-Feld ab. Über die Abweichung vom Coulomb-Feld ist nichts Näheres bekannt. Ob diese Abweichung allein als Folge des Spins aufgefaßt werden kann, ist mindestens zweifelhaft. Immerhin kann man hoffen, daß die Beziehung (9) einen Anhaltspunkt für die Kräfte im Kerne liefern wird.

Eine zweite Schwierigkeit besteht in der Einordnung der ziemlich verwickelten β-Strahlemission der Th-Reihe, die mit dem Instabilwerden

einer Anlagerungselektronenbahn zusammenhängt. Darüber wird man aber erst etwas aussagen können, wenn die Frage geklärt ist, was quantenmechanisch den Quantenbahnen entspricht, die nach Gleichung (3) zu einem Energiewert $E_s > 0$ gehören.

Wenn die oben entwickelten Vorstellungen über den Kernbau richtig sind, so wird man erwarten dürfen, daß die Schalen der Anlagerungselektronen zu analogen Erscheinungen Anlaß geben werden wie die Elektronen der Atomhülle. Die Frequenzen und Anregungsspannungen, die hier in Betracht kommen, liegen allerdings beträchtlich höher als die der Röntgenstrahlen. Ferner ist anzunehmen, daß die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Elementarprozesses im Kerne sehr gering ist. Hier sei nur noch auf einen speziellen Punkt hingewiesen. Der Kern des häufigeren Ca-Isotops, Ca 40, ist isobar mit dem Kerne Ar 40. Es ist nun zu erwarten, daß der Ca-Kern zwei Elektronen anlagert und dadurch zu Ar 40 wird. Ein derartiger Prozeß würde sich im Auftreten von kleinen Argonmengen in älteren Kalkschichten äußern. Für die Möglichkeit derartiger Prozesse spricht die bereits in I. erwähnte Tatsache, daß häufig gewisse Isotope in der Tabelle fehlen, deren Isobare mit zwei angelagerten Elektronen vorhanden sind, daß z. B. Cd 108 fehlt, dafür Pd 108 vorhanden ist. Der umgekehrte Fall hingegen, daß ein an sich stabiles Isotop fehlt, dessen um zwei Elektronen ärmeres Isobar vorhanden ist, kommt nicht vor.

Wien, III. Physikalisches Institut der Universität.

Massendefekt und charakteristische Kerngrößen.

Von **L. Strum** in Kiew.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Aus Astons Angaben für die Atommassen wird eine Beziehung zwischen Massendefekt und Kernmasse aufgestellt, die angenähert linear ist. Auf Grund der mit Hilfe dieser Beziehung berechneten inneren Energie des Atomkerns läßt sich die Summe der reziproken Werte der Entfernungen zwischen den Kernbestandteilen berechnen. Auf das Lenzsche Modell des Heliumkerns angewandt, ergeben die Ausführungen die Größe des Kerndurchmessers.

In seiner letzten Arbeit konnte Aston* mit Hilfe eines neu konstruierten Massenspektrographen die Atomgewichte von Isotopen mit sehr großer Genauigkeit, bis zu 0,0001, bestimmen. Dank der großen Meßgenauigkeit hat Aston die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen zuverlässig bestätigt, worauf er schon in seinen früheren Arbeiten hingewiesen hat. Die Abweichungen von der „Regel der ganzen Zahlen" erlauben quantitative Schlüsse über den Massenverlust (Massendefekt), welcher bei der Vereinigung von Protonen und Elektronen zum Atomkern stattfindet (der sogenannte „packing effect") — ähnlich der Bildungswärme chemischer Verbindungen —, und folglich über den Stabilitätsgrad des Atomkerns zu ziehen. Das Verhältnis der Massenverminderung zur Atommasse nennt Aston „packing fraction" (Verpackungskoeffizient) und zählt mit Recht diese Größe zu den wichtigsten Atomkonstanten, gleichbedeutend den zwei übrigen, der Ordnungszahl und der Atommasse. Deshalb ist es von Interesse, eine Beziehung zwischen dem Massendefekt und den Atommassen verschiedener Elemente aufzufinden.

Aston bezieht die Atommassen auf Sauerstoff gleich 16. Da dabei dem Wasserstoffatom das Gewicht 1,00778 zukommt, so wird die Differenz zwischen der Atommasse und der ganzen Zahl um so kleiner, je größer der Massendefekt ist. Indem Aston die Beziehung zwischen der Atommasse und dem Verpackungskoeffizienten graphisch darstellt, bekommt er eine Reihe von Punkten, die ungefähr auf einer Kurve liegen, welche die Abszissenachse zweimal schneidet und ein Minimum hat. Für die leichten Elemente (außer He, C, O) kann die Beziehung zwischen Atommasse und Verpackungskoeffizient angenähert durch die Formel $x(y + 12{,}5) = 250$ wiedergegeben werden.

---

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927; Nature **120**, 950, 1927.

Dieser Ausdruck kann indessen nicht einmal angenähert auf die schwereren Elemente angewandt werden, weil er eine gleichseitige Hyperbel darstellt, die sich asymptotisch der Geraden $y + 12{,}5 = 0$ annähert, während Astons Kurve die X-Achse zweimal schneidet.

Es ist aber möglich, eine Beziehung aufzustellen, welche die tatsächlichen Verhältnisse besser wiedergibt, wenn man die Massenverminderung der Protonen bei der Vereinigung zum Kern unmittelbar bestimmt. Dazu ist es am zweckmäßigsten, die Atommassen nicht in bezug auf Sauer-

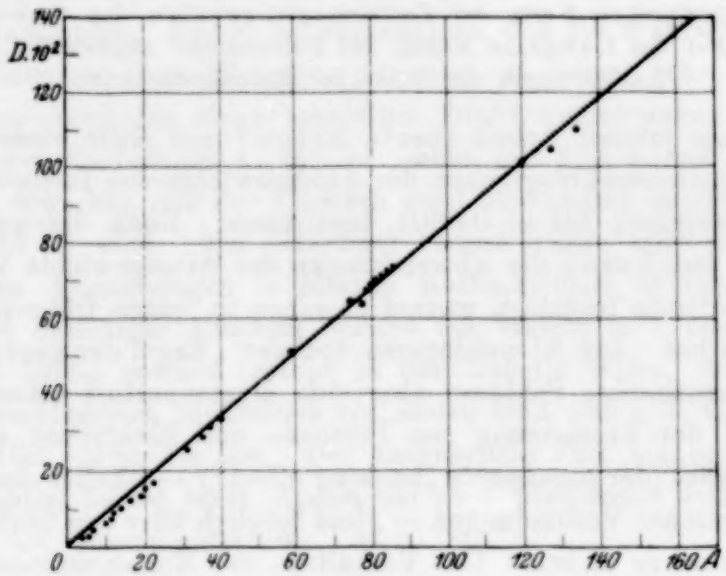


Fig. 1.

stoff, sondern auf Wasserstoff, gleich 1 gesetzt, auszudrücken. Dann ergibt die Differenz zwischen der ganzen Zahl und der Atommasse unmittelbar den Massendefekt. In der zweiten Spalte der Tabelle 1 sind die Atommassen im Vergleich mit Wasserstoff (A), in der dritten Spalte der Massendefekt 10^3 ($D \cdot 10^3$) gegeben. Die graphische Darstellung der Beziehung zwischen den Zahlen dieser Spalten ergibt eine gerade Linie (s. Fig. 1). Die Abweichungen sind meistens kleiner und jedenfalls nicht größer als bei Aston.

Daraus ziehen wir die Folgerung: Während die Protonen- und Elektronenmasse im Verlauf der Kernbildung eine nicht additive Größe ist, ergibt sich der dabei stattfindende Massendefekt als der Protonenzahl angenähert proportional und kann also als eine additive Größe angesehen werden.

Hieraus kann man einige Vorstellungen über die Anordnung der Protonen und Elektronen im Atomkern gewinnen.

Den absoluten Massendefekt des Kernes, μ, kann man, auf Grund des oben Angeführten, gleich

$$\mu = 8{,}4 \cdot 10^{-3} m_H A \tag{1}$$

setzen, wo m_H die Masse eines Protons, A die Zahl der Protonen im Kern bzw. das Atomgewicht, auf Wasserstoff bezogen, bezeichnen.

Die innere Energie des Kernes ist also

$$W = 8{,}4 \cdot 10^{-3} m_H c^2 A, \tag{2}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Andererseits ist

$$W = T + U, \tag{3}$$

wo T die mittlere kinetische, U die mittlere potentielle Energie sämtlicher den Atomkern bildender Teilchen bezeichnen.

Wenn man mit J. Frenkel* annimmt, daß die Elektronen und Protonen Punktladungen sind, so haben wir

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n} \sum_{\beta=1}^{n} \frac{e_\alpha e_\beta}{r_{\alpha\beta}}, \tag{4}$$

wo e_α, e_β die Ladungen der Teilchen, $r_{\alpha\beta}$ die Entfernungen je zweier Teilchen voneinander bezeichnen.

Auf Grund des Virialsatzes** wird

$$2T + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n} \sum_{\beta=1}^{n} \frac{e_\alpha e_\beta}{r_{\alpha\beta}} = 0, \tag{5}$$

wo n die Zahl sämtlicher Protonen und Elektronen im Kerne bezeichnet.

Ist Z die Ordnungszahl des Elementes, so ist

$$n = 2A - Z. \tag{6}$$

Aus den Gleichungen (2), (3), (4), (5) finden wir

$$\sum_{\alpha=1}^{n} \sum_{\beta=1}^{n} \frac{e_\alpha e_\beta}{r_{\alpha\beta}} = 33{,}6 \cdot 10^{-3} m_H c^2 A. \tag{7}$$

Einführung der numerischen Werte der Konstanten

$$e_\alpha = e_\beta = \pm 4{,}774 \cdot 10^{-10}$$
$$m_H = 1{,}662 \cdot 10^{-24}$$
$$c = 3 \cdot 10^{10}$$

ergibt

$$\sum_{\alpha=1}^{2A-Z} \sum_{\beta=1}^{2A-Z} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} = 2{,}2 \cdot 10^{14} A. \tag{8}$$

---

* J. Frenkel, Lehrbuch der Elektrodynamik I, S. 246, 1926.

** L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie. II., S. 141, 1898.

Tabelle 1.

	A	$D \cdot 10^3$		A	$D \cdot 10^3$
He	3,9713	28,7	Ar^{80} . . .	39,662	338
Li^6	5,9654	34,6	Ni^{58} . . .	57,495	505
Li^7	6,9579	42,1	As	74,356	644
B^{10}	9,9362	63,8	Kr^{78} . . .	77,324	636
B^{11}	10,926	74,0	Br^{78} . . .	78,320	670
C	11,9109	89,1	Kr^{80} . . .	79,309	691
N	13,8999	100,1	Kr^{81} . . .	80,301	699
O	15,8765	123,5	Kr^{82} . . .	81,294	706
F	18,8553	146,7	Kr^{83} . . .	82,287	713
Ne^{20} . . .	19,8460	154,0	Kr^{84} . . .	83,280	720
Ne^{22} . . .	21,8349	165,1	Kr^{86} . . .	85,266	734
P	30,7433	256,7	J	125,952	1048
Cl^{35}	34,713	287	Sn^{120} . . .	118,986	1014
Ar^{36} . . .	35,698	302	Xe^{134} . . .	132,895	1105
Cl^{37}	36,695	305	Hg	198,472	1528

Die einzelnen Summanden sind positiv oder negativ, je nachdem für ein Teilchenpaar die einzelnen Teilchen entgegengesetzt oder gleich geladen sind.

Wir wenden nun unsere Formel (8) auf das Lenzsche Modell des Heliumkerns* an, nach welchem sich vier Protonen auf einem Kreise bewegen und zwei Elektronen auf beiden Seiten der Drehungsachse liegen. Nach den Versuchen von Chadwick und Bieler** wirkt der Heliumkern bei Zusammenstößen ähnlich einem Rotationsellipsoid mit dem Achsenverhältnis 2 : 1. Deshalb nehmen wir an, daß die Entfernung der Elektronen gleich dem Kreishalbmesser ist. Die Rechnung ergibt für den Kreisdurchmesser (korrigiert auf die wirkliche Größe des Massendefektes für Helium) den Betrag $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ cm, d. h. eine Größenordnung kleiner als die Entfernung, auf welcher, wie es die Versuche Rutherfords und seiner Mitarbeiter*** zeigen, die Wirkung der elektrischen und magnetischen Kräfte des Kernes von großem Einfluß wird.

Kiew, Physikalisches Forschungskatheder, Mai 1928.

---

* W. Lenz, Münch. Ber. 1918, S. 355 (vgl. A. Sommerfeld, Spektrallinien und Atombau, 3. Aufl., S. 118).

** J. Chadwick und E. S. Bieler, Phil. Mag. **42**, 923, 1921.

*** E. Rutherford, Proc. Phys. Soc. Lond. **39**, 359, 1927.

Die Absorption der Quecksilberlinie 1941,5 Å in der positiven Säule und die optische Konzentrationsbestimmung von Hg-Ionen.

Von **W. de Groot** in Eindhoven (Holland).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1928.)

In einer positiven Säule in Hg-Dampf und Argon zeigt die Linie 1941,5 Å von einigen Milliampere an deutliche Absorption, wenn als Lichtquelle dieselbe Linie im Niedervoltbogen in Argon + Hg verwendet wird. Die Beobachtungen erlauben eine Bestimmung des Verhältnisses der Breite der Emissionslinie zu der der Absorptionslinie und lassen weiter eine Schätzung der Ionenkonzentration zu. Diese beträgt bei 100 mA, 150 Volt, 80 cm Säulenlänge, Durchmesser der Säule 2,6 cm, 3 mm Hg-Dampfdruck, 0,25 mm Argondruck 1,6 bis 3,2 . 10^{10} Ionen pro Kubikzentimeter.

Daß die Linie 1941,5 Å des Quecksilbers in einer Entladung in Quecksilberdampf absorbiert wird, wurde im Jahre 1925 von Turner und K. T. Compton* gefunden.

In anderen Fällen beobachtet man eine starke Umkehrung der Linie**.

Diese Beobachtungen bestätigen die Vermutung Carrols***, daß die Linie 1941,5 eine Resonanzlinie sei, und zwar des Quecksilberions Hg^+. Nach Carrol entspricht 1941,5 der Kombination $1\,^2S - 2\,^2P_{1/2}$. Sie ist also analog der D_1-Linie des Natriums. Setzt man diese Termzuordnung als richtig voraus, so kann man die Absorptionsmessung zur quantitativen Bestimmung der Zahl der Hg-Ionen benutzen.

Die Experimente, die hier beschrieben werden sollen, bilden eine Fortsetzung einer früheren Arbeit****.

In dieser wurde unter anderem gezeigt, daß die Funkenlinie 2847 des Quecksilbers (die von Carrol als eine Kombination $2\,^2S - 2\,^2P_{3/2}$ aufgefaßt wird) in einer positiven Säule in Quecksilberdampf nicht absorbiert wird, wenn als Emissionsquelle ein Niedervoltbogen in Argon (16 mm) und kaltem Hg-Dampf benutzt wird (Fig. 1).

Diese Beobachtung stimmt mit einer von Turner und K. T. Compton† überein.

---

* L. A. Turner und K. T. Compton, Phys. Rev. **25**, 613, 1925.
** G. Déjardin, Ann. d. Phys. **8**, 424, 1927.
*** J. A. Carrol, Phil. Trans. **225**, 357, 1925.
**** W. de Groot und L. Blok, Physica **7**, 315, 1927.
† L. A. Turner und K. T. Compton, l. c.

Als Vorarbeit zu den Absorptionsversuchen mit der 1941-Linie wurde eine positive Säule in Argon und Cd-Dampf untersucht. Die Resonanzlinien des Cd haben die Wellenlängen 2144 bzw. 2265 Å. Man kann sie auf einer ordentlichen Platte aufnehmen. Das Absorptionsrohr aus Pyrexglas mit angeschmolzenen Quarzfenstern war 120 cm lang, der Abstand zwischen Oxydkathode und Anode war 80 cm. Die Elektroden wurden in solcher Weise angebracht, daß der kathodische Teil der Ent-

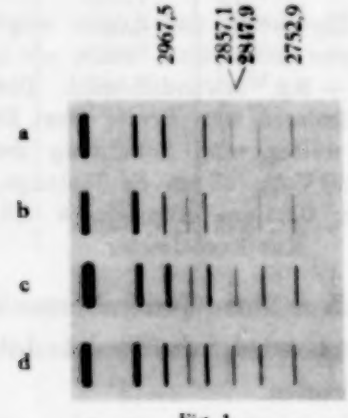


Fig. 1.
Nicht-Absorption von Hg 2847 aus Niedervoltbogen in Ne 17 mm + Hg durch positive Säule in Ar 0,25 mm + Hg 2,0 mm, 185 mA, 103 Volt. a) Bogenspektrum, b) Spektrum der positiven Säule, c) Bogen und Säule nacheinander, d) dasselbe zu gleicher Zeit aufgenommen.

ladung zu einem Seitenrohr beschränkt blieb, die Anode war ringförmig. Das Rohr war mit 1 mm Argon gefüllt, nachdem reines Cd hineindestilliert worden war. Durch einen 150 cm langen elektrischen Ofen wurde eine gleichmäßige Temperatur erzeugt (320 bis 450° C), wodurch dem Cd ein Dampfdruck von 0,1 bis 4 mm Hg erteilt werden konnte.

Als Emissionsquelle wurde vorläufig ein Cd-Funken benutzt. Bei

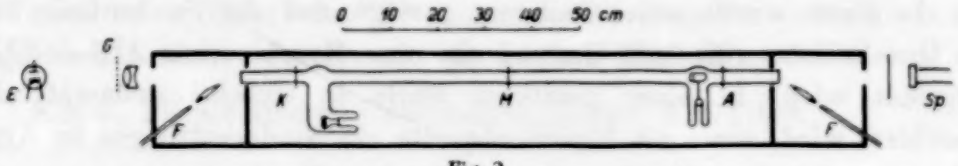


Fig. 2.
Aufstellung zur Messung der Linienabsorption in der positiven Säule in Hg-Dampf.
K, M, A Thermoelemente, *F, F* Gasflammen, *E* Emissionslichtquelle, *G* Gaze, *Sp* Spektrograph.

einem Strom von 100 mA im Absorptionsrohr (Spannung 180 Volt), Temperatur 450°, Cd-Druck 4 mm war von einer Absorption nichts zu merken. Wie spätere Versuche mit Quecksilber zeigten, ist hier die Breite der Funkenlinien die wahrscheinliche Ursache des Mißerfolges. Sehr wahrscheinlich werden die Cd-Funkenlinien, wie sie in einem

Niedervoltbogen in Argon erzeugt werden, deutliche Absorption zeigen. Ich erhielt die Linien 2144, 2265 im Niedervoltbogen (16 mm Ar), dem Cd zugemischt war, bei einer Temperatur von 230 bis 260° C*.

Die unangenehme Eigenschaft des Cd-Metalls, im Absorptionsrohr bei seiner Kondensation die Gefäßwände durch ungleiche thermische Ausdehnung zu zerreißen, ist Ursache gewesen, daß die Versuche mit Cd bisher nicht weitergeführt worden sind.

Die Versuche mit der Quecksilberlinie 1941 wurden an einem neuen Rohre ausgeführt, das mit plangeschliffenen angeschmolzenen Quarzfenstern der Firma Heraeus ausgerüstet war (Fig. 2). Die Kathode (Oxydspirale von max. 6 Amp. Emissionsstrom) befand sich in einem rechtwinklig umgebogenen Seitenrohr, das so lang gewählt war, daß es nicht nur das Kathodenlicht, sondern auch den Faradayschen Dunkelraum umfaßte. Der elektrisch geheizte Ofen war nach beiden Seiten doppelt durch Asbestwände verschlossen. Die Räume zwischen diesen Wänden wurden durch kleine Gasflammen (*F*) geheizt, wodurch einerseits die Gleichmäßigkeit der Temperatur gesteigert, andererseits der Kondensation des Quecksilbers auf die Fenster vorgebeugt wurde. Drei Thermoelemente (*K*, *M*, *A*) dienten zur Messung der Temperatur des Absorptionsrohrs. Die Länge der positiven Säule war wieder 80 cm. Die Emissionslichtquelle war ein Niedervoltbogen in Ne (17 mm), dem ein Tropfen Quecksilber zugefügt war. Die Kathode dieses Bogens, eine Oxydspirale von max. 1,3 Amp. Emissionsstrom, wurde immer so aufgestellt, daß das Licht aus dem inneren Teil der Spirale benutzt wurde. Aus Vorversuchen war nämlich entnommen, daß die Emission der Ionenlinien im Innern der Spirale viel stärker ist als in jedem anderen Teil der Entladung**.

Die Spirale wurde nun durch einen Quarzfluorit-Achromat, dessen gleichmäßige Durchlässigkeit für Licht von der Wellenlänge 1941 geprüft worden war, auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Benutzt wurde

---

* Bemerkenswert ist, daß bei dieser Lichtquelle die $2\,^2P - 3\,^2D$-Linien 2194, 2312, 2321, die im gewöhnlichen Funken fast ebenso stark sind wie die Resonanzlinien, nicht oder nur sehr schwach auftreten. Diese Erscheinung steht offenbar in enger Beziehung zu Versuchen von F. Paschen und O. S. Duffendack (R. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928, Zusammenf.) Wir hoffen in einer späteren Veröffentlichung hierauf zurückzukommen.

** Der innere Teil der Spirale sendet noch die Neonlinien aus, wenn im übrigen Teil nur noch das Quecksilberspektrum sichtbar ist. Im allgemeinen werden an dieser Stelle der Entladung Linien höherer Anregungsenergie ausgesandt. Vgl. die vorstehende Fußnote.

ein kleiner Quarzspektrograph (Leiss), dessen Dispersion in der Nähe von 1941 Å etwa 16 Å/mm beträgt. Da die ordentlichen Platten für diese Wellenlänge nicht mehr empfindlich sind, wurde von Sensibilisierung durch Öl (ein Teil „Nujol" auf zehn Teile CCl_4) Gebrauch gemacht, wobei allerdings das Anbringen einer homogenen dünnen Schicht, in Hinsicht auf die photographischen Intensitätsmessungen, einige Schwierigkeit bildete (die Platten wurden unmittelbar nach dem Baden geschleudert und horizontal getrocknet).

Das störende Licht der Absorptionsquelle wurde beseitigt durch ein sehr enges Diaphragma (3 bis 4 mm) unmittelbar vor der Kollimatorlinse. Zuerst wurde die Absorption der 1941-Linie qualitativ bestätigt. Fig. 3

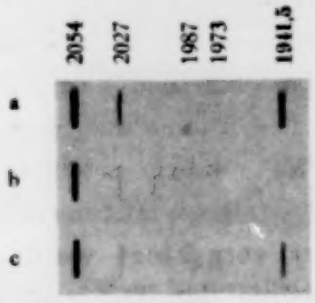


Fig. 3.
Absorption von Hg 1941,5 aus Niedervoltbogen in Ne 17 mm + Hg durch positive Säule in Ar 0,25 mm + Hg 2,0 mm, 50 mA, 124 Volt. a) und c) Bogen und Säule nacheinander, b) dasselbe zugleich aufgenommen. Die Säule emittiert bei diesem Drucke 1941,5 nicht.

gibt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem Spektrum, woraus man deutlich die Intensitätsabnahme erkennt. Die quantitative Bestimmung der Lichtschwächung durch Absorption wurde nun in der üblichen Weise ausgeführt, indem sowohl die absorbierte als die ungeschwächte Lichtintensität durch Drahtgaze in bekannter Weise herabgesetzt wurde und die Absorption durch graphische Auswertung der aus der Platte erhaltenen Photometermessungen ermittelt wurde*. Die Gazen sehr verschiedener Durchlässigkeit (50 bis 5 %) wurden meistens durch Pressen ein und derselben vernickelten Messingdrahtgaze zwischen Molybdänplatten in einer hydraulischen Presse verfertigt. Man bekommt in dieser Weise vollkommen flache Gazen. Die Durchlässigkeit wurde für zwei Wellenlängen (0,65 und 0,55 μ) mit einem optischen Pyrometer durch Vergleich mit Sektoren bestimmt. Die Aufstellung gestattet zugleich eine Übersicht über die Beugungsverhältnisse der Gazen, was sehr nötig ist, weil sonst

* Vgl. H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **26**, 756, 1925.

die Extrapolation der im Sichtbaren gemessenen Durchlässigkeit auf das Ultraviolett nicht ohne Gefahr ist, es wurde z. B. gefunden:

Gaze	Rot %	Grün %	Mittel %
A	34,9	34,7	34,8
B	25,5	25,5	25,5
C	14,35	14,6	14,5
D	10,3	10,5	10,4
E	5,38	5,30	5,34

Tabelle 1.

Messungen der Absorption von Hg 1941,5 in der positiven Säule.

Datum	Strom mA	Spannung Volt	Hg-Dampfdruck mm Hg	$\log \frac{J_0}{J}$	Gewicht der Beobachtung
13. März	5	182	3,6	0,17	2
20. „ (1)	5	156	2,0	0,08	1
20. „ (2)	5	164	2,0	0,15	3
13. „	10	171	3,6	0,27	2
20. „ (1)	10	152	2,0	0,14	1
20. „ (2)	10	160	2,0	0,27	3
3. April (1)	10	146	2,4	0,19	3
14. Mai	10	151	3,2	0,20	3
15. „	10	158	3,2	0,24	1
13. März	15	162	3,6	0,34	2
20. „ (1)	15	156	2,0	0,30	1
20. „ (2)	15	160	2,0	0,41?	1
13. „	20	154	3,6	0,41	2
13. „	25	144	3,6	0,50	2
3. April (1)	25	137	2,4	0,49	2
15. Mai	25	146	3,1	0,41	3
15. „	50	136	3,1	0,51	2
12. „	50	127	2,9	0,51	3
21. „ (1)	50	137	3,1	0,58	2
21. „ (2)	50	140	3,1	0,60	3
15. „	50	142	3,1	0,60	3
24. „	100	132	3,1	1,00	2
25. „	100	122	3,1	1,00	3
31. „ (1)	100	123	3,1	0,80	2
31. „ (2)	100	124	3,1	1,00	2
2. Juni	250	109	3,1	0,35	(relativ 100 mA)

Die Resultate aller Beobachtungen sind in Tabelle 1 vereinigt. Die Streuung ist vielleicht etwas größer, als man sonst bei photographischen Intensitätsmessungen findet. Dies dürfte in Unregelmäßigkeiten der sensibilisierenden Schicht seine Ursache haben. Öfters mußte eine Messung

verworfen werden, weil das entsprechende 2 mm lange und 0,5 mm breite Bild der Spektrallinie deutlich einen Fleck oder eine andere Unregelmäßigkeit zeigte. Auch machte es einen Unterschied, wenn man das eine Mal die Spektren in natürlicher Reihenfolge auf der Platte aufnahm, das andere Mal durcheinander. Trägt man (Fig. 4) die Größe $\log \frac{J_0}{J}$ gegen den Strom im Absorptionsrohr auf, so schließen die Punkte sich mehr oder weniger gut einer gekrümmten Linie an.

Wir werden jetzt die physikalische Bedeutung dieser Kurve untersuchen und sehen, inwieweit aus ihr Schlüsse auf die Ionenzahl pro

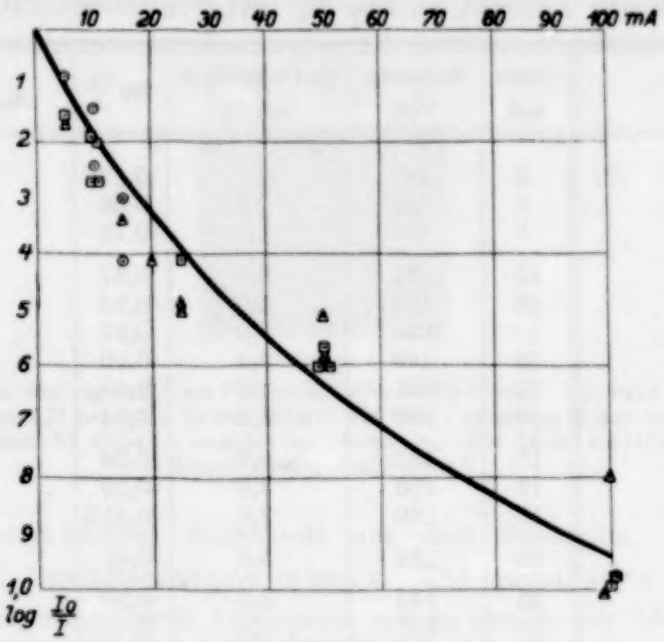


Fig. 4.
Absorption von Hg 1941,5. Die photometrisch gemessenen Werte von log J_0/J als Funktion der Stromstärke im Absorptionsrohr.

Kubikzentimeter in der Achse des Absorptionsrohrs zu ziehen sind. Die Absorption im „Ionengas" ist für jede Wellenlänge λ, bestimmt durch

$$\frac{J(\lambda)}{J_0(\lambda)} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} n \varkappa l}, \qquad (1)$$

J_0 einfallende, J austretende Intensität, l Länge des Absorptionsweges, λ Wellenlänge im Vakuum. Nehmen wir die Voigtsche Theorie der Linienbreite* als richtig an, so finden wir

$$n k = n k_0 \cdot f(x), \qquad x = \frac{\omega - \omega_0}{\omega'/2}, \qquad (2)$$

* Vgl. R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

worin

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}, \qquad \omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}.$$

λ_0 Wellenlänge der Linienmitte, ω' vergleiche unten. Bei Abwesenheit von Dopplereffekt ist

$$f(x) = \frac{1}{1 + x^2}. \tag{3a}$$

Bei vorherrschendem Dopplereffekt:

$$f(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{p} e^{-\frac{x^2}{p^2}}, \tag{3b}$$

$$p = \frac{2\omega_0 w}{\omega' c}.$$

w wahrscheinlichste Geschwindigkeit der nach Maxwell verteilt gedachten Ionenbewegung, ω' die Linienbreite, wie sie ohne Dopplerverbreiterung sein würde, also nach Lorentz*:

$$\omega' = \frac{2\varepsilon^2\omega_0^2}{3mc^3} + 2a \cdot G, \tag{4}$$

ε Elektronenladung in elst. Einh., a die Stoßzahl des betrachteten Teilchens.

Der Ausdruck (4) unterscheidet sich von dem Lorentzschen durch den Faktor G, der nach Messungen von Gerlach und Schütz in den meisten Fällen zwischen zwei und vier liegt**.

Endlich ist nach Voigt

$$n k_0 = \frac{2\pi f \cdot N \cdot \varepsilon^2}{m\omega_0\omega'},$$

wo N die Teilchenzahl (in unserem Falle Ionenzahl) pro Kubikzentimeter darstellt und f ein Faktor ist, der für jede Absorptionslinie einen bestimmten Wert hat und der, wo wir angenommen haben, daß die 1941-Linie der D_1-Linie des Na analog sei, mit Minkowski*** gleich $^1/_3$ gesetzt werden darf.

Da in unserem Falle der Druck des Hg-Dampfes im Absorptionsrohr so gering war, daß die Stoßverbreiterung der Ionenlinien der Strahlungsbreite gegenüber noch wenig in Frage kommt und die Dopplerverbreiterung

---

* H. A. Lorentz, Versl. Amst. **14** (1), 518, 1905; **14** (2), 577, 1906.
** W. Schütz, ZS. f. Phys. **45**, 30, 1927.
*** R. Minkowski, l. c.

die Strahlungsbreite bei weitem übertrifft, so dürfen wir für die Absorption Formel (3 b) anwenden.

Auch die Emissionslinie wird wohl hauptsächlich Dopplerverbreiterung zeigen und also eine Intensitätsverteilung

$$e^{-\frac{x^2}{q^2}}$$

aufweisen, wo

$$q = \frac{2\,\omega_0\, w_e}{\omega_e' c},$$

w_e und ω_e' haben für die Emissionsquelle dieselbe Bedeutung wie w und ω' für das Absorptionsrohr.

Gehen wir jetzt vom x-Maßstab zum Maßstab $\omega - \omega_0$ über, den wir weiter mit y bezeichnen wollen, so erhalten wir für den Quotient der totalen geschwächten durch die totale ungeschwächte Intensität

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{\beta^2}} e^{-0{,}09\, f \frac{N l}{\alpha}\, e^{-\frac{y^2}{\alpha^2}}}\, dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}\, dy},$$

wo

$$\alpha = \frac{\omega_0 w}{c}, \qquad \beta = \frac{\omega_0 w_e}{c}.$$

Es handelt sich nun darum, solche Werte für α und β einzuführen, für die sich die experimentellen Werte möglichst gut einer theoretischen Kurve anschließen. Zwar erhält man theoretisch J/J_0 als Funktion von N, während dieselbe Größe experimentell als Funktion des Stromes im Absorptionsrohr gefunden wird. Da aber die Spannung am Absorptionsrohr und somit das Potentialgefälle pro Zentimeter in der positiven Säule sich mit dem Strom nur wenig ändern, dürfen wir vorläufig wohl annehmen, daß bei unseren Versuchen die Konzentration dem Strom proportional sei. Hat man eine gute Übereinstimmung gefunden, so hat man zu gleicher Zeit Aufschluß bekommen über das Verhältnis der Breite der Emissionslinie zu der der Absorptionslinie.

Um nach dem obigen Schema den Vergleich zu machen, wurde zuerst der Ausdruck

$$\frac{\int e^{-\frac{y^2}{\beta^2}} e^{-X e^{-\frac{y^2}{\alpha^2}}}\, dy}{\int e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}\, dy}$$

graphisch ermittelt, wobei die Grenzen auch 0 und ∞ sein dürfen, oder, was dasselbe ist,

$$\frac{\int e^{-y^2} e^{-X e^{-\gamma y^2}} dy}{\int e^{-y^2} dy},$$

wo γ für β^2/α^2 geschrieben ist. Um das bequem auszuführen, wurde statt

$$e^{-y^2} dy \qquad \frac{\sqrt{\pi}}{2} dP$$

eingeführt, wo die Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz$$

einer Tabelle zu entnehmen ist. Unser Ausdruck geht dadurch über in

$$Y = \int_0^1 e^{-X e^{-\gamma y^2}} dP,$$

der sich mit Hilfe von nur noch einer einfachen Exponentialtafel leicht graphisch auswerten läßt. Ein Vorteil ist, daß das Integrationsintervall durch Einführung der veränderlichen P endlich geworden ist.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 2 und in Fig. 5 vereinigt *.

Tabelle 2. $-\log Y$.

γ \ X	2	4	6	8	10	20	30
0	0,86	1,72	—	—	—	—	—
0,25	0,76	1,50	2,08	—	—	—	—
0,5	0,67	1,24	1,72	—	—	—	—
1	0,55	0,92	1,15	1,33	1,46	1,82	2,04
2	0,39	0,62	0,77	0,86	0,92	1,07	1,15
4	0,29	0,43	0,51	0,56	0,59	0,70	0,77
9	0,18	0,26	0,31	0,35	0,36	—	—

* Die Diskussion der Absorption als Funktion der Dopplerbreiten von Emissionslinie und Absorptionskoeffizient und von der Konzentration findet man, wie ich später bemerkte, für den Fall der Quecksilberresonanzlinie 2537 bei A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914; W. Orthmann, ebenda **78**, 601, 1925, und neuerdings bei M. Schein, ebenda **85**, 257, 1928, und ferner bei P. Kunze, ebenda **85**, 1013, 1928. Diese Autoren berechnen die Funktion Y durch Reihenentwicklung. Die von mir tabellierten Werte stimmen mit denen von Orthmann und Kunze überein. Allerdings gehen diese nicht weiter als γ von 0,1 bis 1, X von 0 bis 4. Die Variable X, die von Kunze in einer meines Erachtens nicht ganz einwandfreien Weise definiert wird, ist gleich meinem X dividiert durch $\sqrt{\gamma}$.

Sucht man jetzt die gefundenen Werte durch eine theoretische Kurve möglichst zu approximieren, so findet man, daß eine Kurve mit $\gamma = 1{,}45$ sich am besten den Beobachtungen anschließt, und zwar so, daß mit einem Strom von 100 mA ein X-Wert von etwa 4,8 übereinstimmt. (Diese Kurve ist in Fig. 4 eingezeichnet worden; die Beobachtung bei 250 mA schließt sich auch sehr gut dem γ-Wert 1,45 an.) Allerdings hat man hiermit noch nicht den Wert von N gefunden, weil

$$N = \frac{11\,\alpha}{f} X$$

und α vorläufig unbekannt ist. Unser Experiment liefert also direkt nur den Quotient von Ionendichte durch Linienbreite der Absorptionslinie.

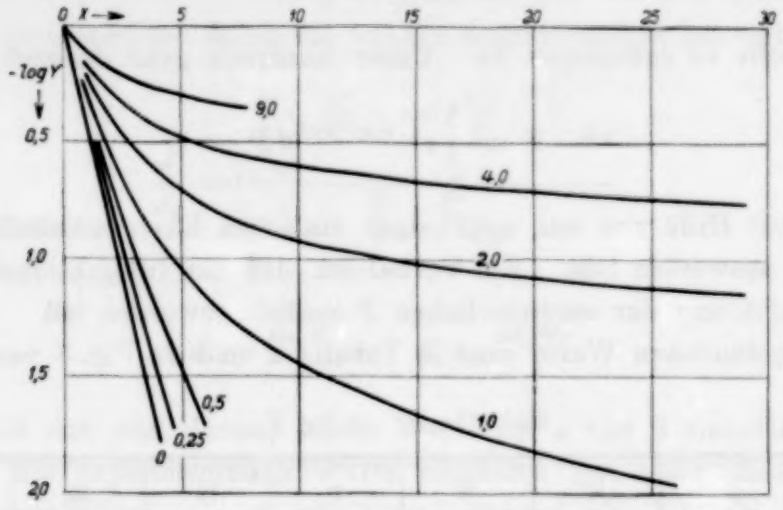


Fig. 5.
$-\log Y$ als Funktion von X bei den γ-Werten 0, 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 9.

Entnehmen wir den Arbeiten von Langmuir* und anderen einen vernünftigen Wert für die scheinbare Temperatur T der Ionen, indem wir diese auf 1000 bis 5000° K abschätzen, so wird, da

$$w = 12\,900 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

(M Atomgewicht des Ions),

$$N = 1{,}6 \text{ bis } 3{,}2 \cdot 10^{10}.$$

Näheren Aufschluß über den Wert von N würden wir bekommen, wenn die Breite der Absorptionslinie, oder auch, weil γ mit einiger Genauigkeit bekannt ist, die wir auf + 30 % schätzen dürfen, die Breite der Emissionslinie bekannt wäre. Versuche, diese interferometrisch zu bestimmen, sind

* I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

in Vorbereitung. Vorläufig können wir sagen, daß die Schätzung, die unsere Messungen für N erlauben, nicht im Widerspruch ist mit den Werten, die mit Hilfe von neueren Sondenmethoden * gefunden worden sind.

Zum Schluß möchte ich meinem Assistenten, Herrn L. Blok, für die sorgfältige Ausführung des größten Teiles der Versuche und der Messungen herzlich danken. Herrn J. Riemens verdanke ich die Ausmessung der Gazen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juni 1928.

---

* K. T. Compton, L. A. Turner, W. H. Mc Curdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924.

Entropie des Elektronengases auf Grund der Fermischen Statistik.

Von **Allan C. G. Mitchell**, zurzeit in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1928.)

Der Verlauf der Entropie des Elektronengases wird im Sinne der Fermi-Diracschen Statistik für alle Werte von T berechnet; für die Entropiekonstante ergibt sich ein Wert, der sich von dem Sackur-Tetrodeschen um $R \log G$ unterscheidet, wo $G = 2$ das statistische Gewicht des Kreiselelektrons ist.

Für thermodynamische Fragen ist es wichtig, die molare Entropie möglichst vieler Stoffe zu kennen. Für einatomige Gase wurde der Wert dieser molaren Entropie durch die Formel von Sackur-Tetrode angegeben. Die Gleichung lautet in ihrer gewöhnlichen Form:

$$S = \frac{5}{2} R \log T + \frac{3}{2} R \log M - R \log p + R \log \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3 N^{3/2}}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet T die absolute Temperatur, p den Druck, M das Molekulargewicht des betreffenden Gases, k ist die Boltzmannsche Konstante ($1{,}37 \cdot 10^{-16}$), h die Plancksche Konstante ($6{,}55 \cdot 10^{-27}$), N die Avogadrosche Zahl ($6{,}06 \cdot 10^{23}$) und e die Basis der nat. Logarithmen.

Von Laue* und Tolman** haben vom Standpunkt der klassischen Statistik aus gezeigt, daß das Elektronengas als ideales einatomiges Gas behandelt und daß seine Entropie aus Gleichung (1) berechnet werden kann. Lewis und Randall*** finden so den Wert 3,28 cal/mol/Grad unter Normalbedingungen (25° C und 1 Atm.).

Kürzlich hat Sommerfeld**** die Fermi-Diracsche Statistik auf die Probleme der metallischen Leitung und thermischen Emission angewandt und die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den experimentellen Tatsachen überein. Wie Pauli† zeigte, ist das Elektronengas infolge der kleinen Elektronenmasse bei Zimmertemperatur ein „entartetes Gas", wenn die Elektronendichte groß genug ist. Ferner hat Fowler†† bemerkt, daß man bei der Anwendung der Statistik auf das Elektron ein Quantengewicht G (= 2) einführen muß, um dem Elektronendrall

---

* M. v. Laue, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **15**, 205, 1918.

** R. C. Tolman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1592, 1921.

*** G. N. Lewis und H. M. Randall, Thermodynamics, London, McGraw-Hill, 1923.

**** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

† W. Pauli jr., ebenda **41**, 81, 1927.

†† R. H. Fowler, Monthl. Not. **87**, 114, 1926.

Rechnung zu tragen. Dieser Faktor G ist übrigens unabhängig davon, ob man klassische, Bose-Einsteinsche oder Fermische Statistik anwendet. Er ergibt sich lediglich auf Grund der Tatsache, daß das Elektron zwei Richtungen im Magnetfeld einnehmen kann. Nach diesen Überlegungen wollen wir dazu übergehen, die molare Entropie des Elektronengases unter Normalbedingungen zu berechnen. Dabei übernehmen wir die Ausdrücke für Energie, Entropie usw. von Fermi*, jedoch in der Sommerfeldschen Schreibweise.

Die Gesamtzahl der Moleküle in einem Gas vom Volumen V bei der Temperatur T beträgt

$$N = \frac{VG}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2} U_{1/2}, \tag{2}$$

während die Ausdrücke für Gesamtenergie und -entropie sowie die Zustandsgleichung wie folgt lauten:

$$E = \frac{3}{2} \cdot \frac{VGkT}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2} U_{3/2}, \tag{3}$$

$$S = Nk\left\{\frac{5}{2}\frac{U_{3/2}}{U_{1/2}} - \log A\right\} \tag{4}$$

$$pV = \frac{VGkT}{h^3}(2\pi m k T)^{3/2} U_{3/2} = \frac{2}{3}E, \tag{5}$$

wobei m die Masse eines Gasatoms (also für Elektronen $= 9{,}02 \cdot 10^{-28}$) ist; ferner ist

$$u = \frac{\varepsilon}{kT}$$

und

$$U_\varrho = \frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^\infty \frac{u^\varrho \, du}{\frac{1}{A} e^u + 1}. \tag{6}$$

A ist eine Konstante, die den Entartungsgrad des Gases angibt.

Die Auswertung der Integrale in obigen Gleichungen hängt von dem Wert von A ab, der wieder durch die Elektronendichte und Temperatur bestimmt ist. Für $A \gg 1$ können wir eine asymptotische Entwicklung für (6) angeben und erhalten die Formeln für ein entartetes Gas. Ist hingegen $A \leqq 1$, so können wir (6) in eine Reihe entwickeln und gliedweise integrieren. Es ergibt sich

$$U_\varrho = A - \frac{A^2}{2^{(\varrho+1)}} + \frac{A^3}{3^{(\varrho+1)}} - \cdots \tag{7}$$

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

Bei hinreichend kleinem A brauchen wir nur das erste Glied in (7) zu nehmen. Gehen wir damit in Gleichung (2) ein, so kommt

$$A = \frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2}, \tag{8}$$

wo $n = \frac{N}{V}$ die Elektronendichte bedeutet. Setzen wir diesen Wert von A in (3) und (5) ein, so erhalten wir die klassischen Ausdrücke für die Energie und für die Zustandsgleichung, während (4) folgenden Ausdruck für die Entropie liefert:

$$S = R \left\{ \frac{5}{2} + \log \frac{(2 \pi m k T)^{3/2} G}{n h^3} \right\}. \tag{9}$$

Wenn wir schreiben $pV = NkT$ und $M = Nm$, so erhalten wir für die molare Entropie

$$S = \frac{5}{2} R \log T + \frac{3}{2} R \log M - R \log p + R \log \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3 N^{3/2}} + R \log G, \tag{10}$$

und man sieht, daß sich dies von dem Ausdruck in (1) um den Summanden $R \log G$ unterscheidet.

Jetzt wollen wir die molare Entropie des Elektronengases bei 25° C und 1 Atm. Druck mit Hilfe von Gleichung (4) berechnen. Wir können die Entwicklung (7) für U benutzen und erhalten für $A = 1$ Reihen von der Form

$$U_{s/2-1}(1) = 1 - \frac{1}{2^{s/2}} + \frac{1}{3^{s/2}} - \cdots - \frac{1}{(2n-2)^{s/2}} + \frac{1}{(2n-1)^{s/2}} - \frac{1}{(2n)^{s/2}} + \cdots \tag{11}$$

Diese Reihe kann bis zu jedem vorgegebenen Genauigkeitsgrad ausgewertet werden, indem man die Ausdrücke nach dem $(2n-2)$-ten Gliede durch ein Integral und einen Rest ersetzt *

$$U_{s/2-1}(1) = 1 - \frac{1}{2^{s/2}} + \frac{1}{3^{s/2}} - \cdots - \frac{1}{(2n-2)^{s/2}} + \frac{s}{4} \int_{2n-3/2}^{\infty} u^{-(s/2+1)} du - R, \tag{12}$$

wo

$$R < \frac{s}{8} \frac{(s/2+1)(s/2+2)}{4} \int_{2n-2}^{\infty} t^{-(s/2+3)} dt.$$

* Herr Bethe zeigte dem Verfasser diesen Weg der Summierung der Reihe.

Nach der Integration ergibt sich

$$U_{s/2-1}(1) = 1 - \frac{1}{2^{s/2}} + \frac{1}{3^{s/2}} - \cdots \frac{1}{(2n-2)^{s/2}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(2n-{}^3/_2)^{s/2}} - R. \quad (13)$$

Das letzte Glied stellt den Fehler dar. So ergeben sich mit einer Genauigkeit bis auf $1\,{}^0/_{00}$

$$U_{3/2}(1) = 0{,}867, \qquad U_{1/2}(1) = 0{,}762, \qquad U_{-1/2}(1) = 0{,}603.$$

Wir schreiben die Zustandsgleichung noch einmal hin, indem wir (7) in (5) einsetzen und erhalten

$$\frac{p h^3}{G k T (2\pi m k T)^{3/2}} = U_{3/2}(A). \quad (14)$$

Setzen wir $p = 1$ Atm. ($= 1 \cdot 10^6$ dyn/cm^2) und $T = 298^0$ und die genauen Werte der Konstanten ein, so ergibt sich $U_{3/2}(A) = 0{,}989$. Doch sehen wir, daß für $A = 1$ die rechte Seite von (14) gleich 0,867 ist; d. h. unter diesen Bedingungen ist $A > 1$ und die Entwicklung (7) ist nicht anwendbar. Fragen wir andererseits nach der Temperatur, für welche $A = 1$ wird (bei $p = 1$ Atm.), so folgt aus (14) $T = 315^0$.

Wenn wir auch die Integrale $U_{3/2}(1)$ und $U_{1/2}(1)$ für $A > 1$ nicht allgemein auswerten können, so erhalten wir doch eine gute Näherung, indem wir $S(A)$ in eine Taylorsche Reihe um den Punkt 1 entwickeln:

$$S(1 + \delta A) = S(1) + S'(1)\,\delta A, \quad (15)$$

wo

$$S' = \frac{\partial S}{\partial A}.$$

Wegen (4) gilt

$$S'(A) = R\left[\frac{5}{2}\left\{\frac{U'_{3/2}(A)}{U_{1/2}(A)} - \frac{U_{3/2}(A)\,U'_{1/2}(A)}{U^2_{1/2}(A)}\right\} - \frac{1}{A}\right]. \quad (16)$$

U'_ϱ kann folgendermaßen berechnet werden*:

$$U'_\varrho = \frac{\partial}{\partial A} U_\varrho = \frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^\infty \frac{1}{A^2} \frac{u^\varrho\, du}{\left(\frac{1}{A} e^u + 1\right)^2}$$

$$= -\frac{1}{\Gamma(\varrho+1)} \int_0^\infty \frac{1}{A} u^\varrho \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{\frac{1}{A} e^u + 1}\right) du$$

$$= \frac{1}{A} U_{\varrho-1}. \quad (17)$$

* Vgl. Pauli l. c.

Dann wird (16)

$$S'(A) = \frac{R}{A}\left\{\frac{3}{2} - \frac{5}{2}\,\frac{U_{3/2}(A)\,U_{-1/2}(A)}{U^2_{1/2}(A)}\right\}$$

und

$$S(1+\delta A) = R\left\{\frac{5}{2}\,\frac{U_{3/2}(1)}{U_{1/2}(1)}\right\} + R\left\{\frac{3}{2} - \frac{5}{2}\,\frac{U_{3/2}(1)\,U_{-1/2}(1)}{U^2_{1/2}(1)}\right\}\delta A. \quad (18)$$

Den Wert von δA finden wir durch logarithmische Differentiation von (14) bei konstantem p und variablem T und A

$$0 = \frac{5}{2}\,\frac{\delta T}{T} + \frac{U'_{3/2}}{U_{3/2}}\cdot\delta A,$$

oder wenn wir den Wert für $U'_{3/2}$ aus (17) entnehmen

$$\frac{\delta A}{A} = -\frac{5}{2}\,\frac{\delta T}{T}\,\frac{U_{3/2}(A)}{U_{1/2}(A)}. \quad (19)$$

Mit den Werten $A = 1$, $T = 315^0$, $U_{3/2}(1)$, $U_{1/2}(1)$ und $\delta T = (298 - 315) = -17$ finden wir

$$\delta A = 0{,}154$$

und also $A = 1{,}154$, wenn $T = 298^0$.

Endlich setzen wir die Werte von δA, $U_{3/2}(1)$, $U_{1/2}(1)$ und $U_{-1/2}(1)$ in (18) ein, so daß wir für die molare Entropie des Elektronengases bei 298^0 und 1 Atm. erhalten

$$S_{298} = (5{,}67 - 0{,}24) = 5{,}43\ \text{cal/mol/Grad}. \quad (20)$$

Der Wert, der sich unter denselben äußeren Bedingungen aus der klassischen Formel ergibt, ist

$$S_{298} = 3{,}60\ \text{cal/mol/Grad}. \quad (21)$$

Würden wir in die klassische Rechnung das Glied $R - \log G$ aufnehmen, so käme

$$S_{298} = 4{,}98\ \text{cal/mol/Grad}. \quad (22)$$

Die neuen Ergebnisse unterscheiden sich von den alten also in zweierlei Weise: erstens durch das Vorkommen von G und zweitens dadurch, daß sich das Elektronengas unter Normalbedingungen als schwach entartet erwies.

Daß die Entropie auf Grund der neuen Statistik wegen der Entartung etwas größer ist als nach der klassischen Theorie, konnte man erwarten, denn nach (10) verschwindet die Entropie, wenn

$$\tfrac{5}{2}R\log T = R\log p - \tfrac{3}{2}R\log M - S_1 - R\log G.$$

Für das Elektronengas bei 1 Atm. Druck gibt das: $T = 109{,}2^0$; für alle niedrigeren Temperaturen würde die Entropie negativ sein. In

Wirklichkeit ist das Negativwerden der Entropie natürlich durch die in (10) nicht berücksichtigte Entartung aufgehoben und das Verschwinden findet erst beim absoluten Nullpunkt statt. Es ist ein Erfolg der Fermi-Diracschen Statistik, daß sie solchergestalt mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik verträglich ist.

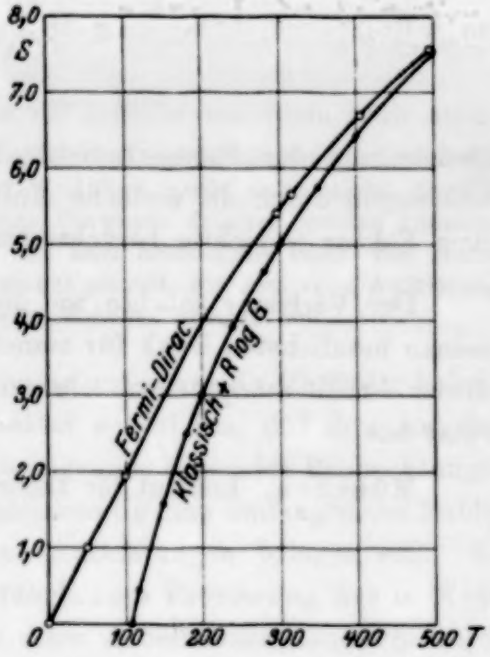


Fig. 1.

Man erhält einen Begriff von dem Unterschied der beiden Theorien, wenn man die Entropie als Funktion der Temperatur aufzeichnet. Gleichung (10) gibt uns diese Abhängigkeit nach der früheren Theorie *. Die Entropie ist Null bei $T = 109{,}2^0$ und wächst dann logarithmisch mit der Temperatur, wie die Fig. 1 zeigt. Die Abhängigkeit der Entropie von T auf Grund der Fermi-Diracschen Statistik kann aus (4) entnommen werden. Für sehr tiefe Temperaturen (große A) können wir die asymptotischen Ausdrücke für $U_{3/2}$, $U_{1/2}$ und $\log A$ benutzen **. Setzen wir diese Werte in (4) ein, so kommt ***

$$S = R\left(\frac{\pi}{h}\right)^2 \left(\frac{4\pi G}{3n}\right)^{2/3} mkT\left[1 - \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{mk}{h^2}\right)^2 \left(\frac{4\pi G}{3n}\right)^{4/3} T^2 + \cdots, \right. \quad (23)$$

wo n aus der Gleichung für den „Nullpunktsdruck“

$$p_0 = \frac{4\pi}{15}\,\frac{G h^2}{m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{5/3}$$

zu berechnen ist. Für $p_0 = 1$ Atm. wird $n = 3{,}19 \cdot 10^{19}$. Wir sehen, daß für $T = 0$ die Entropie S verschwindet. Dann wächst S linear mit T, bis sich das zweite Glied in der Weise bemerkbar macht, daß S von der Geradlinigkeit zu kleineren Werten abgebogen wird. Aus Gleichung (20) erhalten wir die Werte der Entropie für $T = 298^0$ und 315^0. Die Punkte für $T = 406^0$ und 492^0 ($A = 0{,}5$ und $0{,}3$) und darüber können hinreichend genau berechnet werden, wenn man einige

* Der Ausdruck $R \log G$ ist zum Zwecke des Vergleichs mitgenommen.
** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.
*** Vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 17.

Glieder von (7) nimmt. Schließlich hört bei Temperaturen über 1000° die Entartung vollständig auf, und unsere quantenstatistische Kurve geht in die klassische über, abgesehen von dem Unterschied $R \log G$ (s. Fig. 1).

Hätten wir sehr genaue Beobachtungen, z. B. über Glühelektronen, so sollte es möglich sein, aus ihnen den Entropieverlauf zu bestimmen und den Unterschied $R \log G$ gegen den klassischen Verlauf zu prüfen. Dies wäre nicht nur wichtig für die Entropiefrage, sondern auch für die Beurteilung der Fermi-Statistik, insbesondere der Frage, ob der Elektronenspin durch die einfache Multiplikation des Verteilungsgesetzes mit dem Faktor G richtig berücksichtigt ist.

Der Verfasser möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Sommerfeld seinen herzlichsten Dank für manchen guten Rat während der Ausführung dieser Arbeit aussprechen; ebenso Herrn Heesch, der die Arbeit übersetzt hat.

München, Institut für theoretische Physik, Juni 1928.

Über die Natur der dielektrischen Verluste.

(Vorläufige Erwiderung auf die Entgegnung von A. Joffé*.)

Von **Hans Schiller** in Mannheim.

(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

Gegenüber der Entgegnung von Herrn A. Joffé wird darauf hingewiesen, daß die Schlußfolgerungen von Sinjelnikoff und Walther auch dann nicht beweiskräftig sind, wenn gegen ihre Versuche keine Einwände erhoben werden könnten. Ein neuerliches Eingehen auf diese wird bis zum Erscheinen einer von Herrn Joffé angekündigten ausführlichen Arbeit zurückgestellt, die erst volle Aufklärung über das gesamte experimentelle Material bringen soll.

Herr Joffé weist in seiner Entgegnung auf meine Kritik** der Arbeit von Sinjelnikoff und Walther*** selbst darauf hin, daß ihre Art der Darstellung eine richtige Würdigung des zugrunde liegenden Beobachtungsmaterials nicht ermöglichte; er stellt gleichzeitig eine umfangreiche Publikation in Aussicht, die erst die nötigen Aufklärungen bringen soll. Es erscheint demnach angezeigt, eine ausführlichere Erörterung der in Rede stehenden Fragen zurückzustellen, bis diese Arbeit erschienen sein wird. Hier soll deshalb nur kurz begründet werden, warum die Ausführungen von Herrn Joffé nicht geeignet erscheinen, die von mir erhobenen Bedenken zu zerstreuen; andererseits mögen die Punkte hervorgehoben werden, über die die angekündigte Publikation meines Erachtens Aufschluß geben müßte, wenn man in den Ansätzen von Sinjelnikoff und Walther die Grundlagen einer Theorie erblicken soll.

Sinjelnikoff und Walther führen die dielektrischen Anomalien und die Leitfähigkeitszunahme mit der Feldstärke auf „Polarisationserscheinungen" zurück, das sind Raumladungen, welche infolge des Stromdurchganges in der Nähe der Elektroden entstehen. Auf diese Möglichkeit habe ich schon früher hingewiesen. Man wird sie aber meines Erachtens zur Erklärung der Anomalien nur dann heranziehen, wenn für die Annahme von Inhomogenitäten im Sinne von K. W. Wagner keine Anhaltspunkte vorhanden sind. Aus den Versuchen über den Rückstrom und den Nachladestrom läßt sich jedoch niemals eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Auffassung fällen. Jedes derartige Bemühen,

---

* ZS. f. Phys. **48**, 288, 1928.
** Ebenda **42**, 246, 1927.
*** Ebenda **40**, 786, 1927.

ist eine petitio principii. Dies würde für die Versuche von Sinjelnikoff und Walther auch gelten, wenn gegen sie keinerlei Bedenken vorlägen. Ein Beweis für die Berechtigung der Polarisationstheorie könnte nur durch eine quantitative Verbindung der durch Sondenmessung festzustellenden Raumladungsverteilung mit den sogenannten dielektrischen Anomalien geführt werden. Denn diese Potentialverteilung allein ist eine Erscheinung, die durch die Inhomogenitätstheorie nicht erklärt werden kann. Es mag vielleicht noch kurz darauf hingewiesen werden, daß der Unterschied zwischen der Inhomogenitätstheorie und der Polarisationstheorie ja im wesentlichen bloß darin besteht, daß die letztere nur zwei Grenzflächen, die Elektroden, für die Anomalien verantwortlich macht, während die erstere ein vielmaschiges Fachwerk von inneren Grenzflächen voraussetzt. Vielleicht kann die Theorie der inneren Oberflächen in allen wirklichen Kristallen, für die A. Smekal* zahlreiche beweiskräftige Argumente angeführt hat, zu einer Verknüpfung der scheinbar so heterogenen Vorstellungen führen. Es wären dann die Vorgänge an jeder inneren Oberfläche allerdings nicht mehr rein schematisch nach der Maxwell-K. W. Wagnerschen Theorie der geschichteten Dielektrika aufzufassen.

Nun zur Deutung der Leitfähigkeitszunahme mit der Feldstärke. Ich will hier nicht wiederholen, was ich bereits früher gegen die Auffassung von Sinjelnikoff und Walther vorgebracht habe. Ich halte weiter ihr Extrapolationsverfahren für ungeeignet. Herr Joffé hat auch hier nichts Entscheidendes gegen meine Ausführungen vorgebracht. Die sorgfältigen Versuche von Curtis sind durch zahlreiche andere alte und neue Messungen gestützt, welche ich gleichfalls bereits früher angeführt habe, so daß mir gegen sie keine ernstlichen Bedenken vorzuliegen scheinen. Da aber Herr Joffé eine eingehendere Behandlung der bei den Versuchen von Sinjelnikoff und Walther möglichen Fehlerquellen in Aussicht stellt, so hat eine weitere Auseinandersetzung vorläufig wohl wenig Zweck. Aber auch wenn man gegen die Durchführung der Versuche bei Sinjelnikoff und Walther nichts einzuwenden hätte, so wäre die von ihnen gegebene Deutung keineswegs zwingend. Es ist durchaus nicht selbstverständlich, daß der dem Superpositionsprinzip folgende Strom unmittelbar nach Anlegung einer Spannung von gleicher Natur ist wie der „Reststrom", bei hohen Feldstärken, der offenbar dem Superpositionsprinzip nicht folgt.

---

* Vgl. ZS. f. techn. Phys. 8, 561, 1927 und die dort angeführte weitere Literatur.

Daß diese Schlußfolgerung von Sinjelnikoff und Walther unberechtigt ist, ergibt sich unmittelbar aus einem von ihnen veröffentlichten Versuch an Glas. In dem Buche „Die Physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre" von N. Semenoff und A. Walther (Berlin, Springer, 1928), befindet sich auf Seite 74, Fig. 58, die Darstellung ihrer Versuchsergebnisse für Glas. (In der Figurenbeschreibung steht irrtümlich Glimmer.) Man erkennt, daß bis zu einer Feldstärke von $6 \cdot 10^5$ Volt/cm der „aus dem Reststrom ermittelte Widerstand" um etwa eine Zehnerpotenz abnimmt. Der „wahre Widerstand" ist nur wenig kleiner. Von mir wurde aber gezeigt*, daß man bei geeigneter Elektrodenanordnung bei Glas die Widerstandsabnahme bis zu Feldstärken von etwa $2 \cdot 10^6$ Volt/cm verfolgen kann, und daß dann der scheinbare Widerstand um mehr als 2 Zehnerpotenzen abnimmt. Es liegt kein Grund zur Annahme vor, daß Sinjelnikoff und Walther bei ihrem Glas nicht auch ähnlich hohe Feldstärken erreicht hätten, wenn sie einen vorzeitigen Durchschlag verhindert hätten. Sie würden dann scheinbare Widerstände erhalten haben, die wesentlich kleiner sind als der „wahre Widerstand". Daß hier etwas nicht stimmt, dürfte offenkundig sein.

Ich meinerseits bin weiterhin der von mir früher begründeten Ansicht, daß die Leitfähigkeitszunahme durch eine Vermehrung der gleichzeitig wanderungsfähigen Ionen eventuell noch verbunden mit einer Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit durch die hohe Feldstärke zu suchen ist. Der Mechanismus dieser Erscheinung dürfte in den Einzelheiten durch Vorgänge geregelt sein, wie sie A. Smekal** ausführlich dargestellt hat.

Aus dem Laboratorium der Süddeutschen Kabelwerke, Mannheim.

---

* Ann. d. Phys. **85**, 137, 1927

** A. a. O.

Berichtigung

zu der Arbeit „Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz" von O. Oldenberg*. Die Fig. 1, S. 611 ist innerhalb der gedruckten Beschriftung um 180° zu drehen. Die Figur ist in richtiger Stellung hier nochmals abgedruckt.

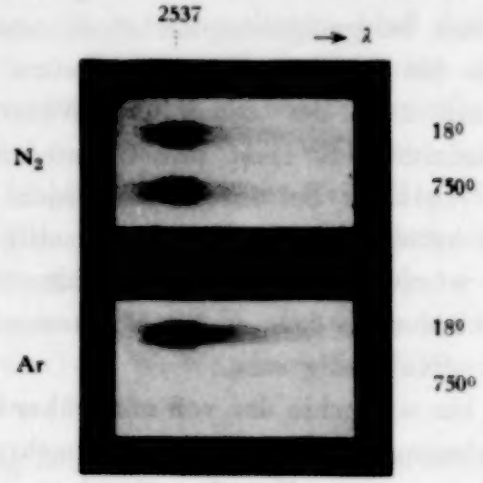


Fig. 1.
Auslöschende Wirkung von N_2 und Ar bei 18° und 750°.

* ZS. f. Phys. **49**, 609, 1928.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.)

Stöße zweiter Art bei Molekülen.

(Die Anregung der Lyman-Banden und das Nichtkombinieren des symmetrischen mit dem antisymmetrischen Termsystem beim Wasserstoffmolekül.)

Von **H. Beutler.**

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1928.)

Nach der Wellenmechanik bedarf es der Annahme zweier Arten von Wasserstoffmolekülen, die symmetrisch oder antisymmetrisch in den Kernfunktionen sind und nicht ineinander übergehen können. Die selektive Anregung der Lyman-Banden in einem Argon-Wasserstoff-Gemisch ist nach dem Prinzip der Resonanz bei Stößen zweiter Art nur unter Berücksichtigung dieses Kombinationsverbotes zu erklären. Übergänge zwischen Termen, die in den Funktionen der Kernschwerpunkte symmetrisch und antisymmetrisch sind, werden nicht beobachtet. Rechnet man die spezifische Wärme des Wasserstoffs, die Dennison unter dieser Voraussetzung erklärt, ohne diese Annahme für Interkombinationsmöglichkeit beider Systeme aus, so findet man (mit dem Trägheitsmoment von Hori) eine von der Beobachtung ganz verschiedene Kurve. Es zeigt sich daraus, daß auch in den Zeiten der Messung der spezifischen Wärme bei 10^{10} Stößen pro Sekunde kein Übergang zwischen den beiden „Arten" Wasserstoff stattfindet.

Das Bandenspektrum des Wasserstoffmoleküls zwischen 1650 und 900 Å ist in mehreren Arbeiten eingehend untersucht worden. Zunächst hat E. E. Witmer* ein vereinfachtes Spektrum gedeutet, das unter dem Namen „Lyman-Banden" bekannt ist. Ferner haben G. H. Dieke und J. J. Hopfield** das vollständige Emissionsspektrum analysiert und sich dazu des Absorptionsspektrums des H_2 bedient. Takeo Hori*** hat dann die Analyse zu einem Abschluß gebracht durch Zuordnung der einzelnen Linien zu den Rotationszuständen; er berechnete die Schwingungsquanten und Trägheitsmomente mit einer solchen Genauigkeit, daß die Differenz der beobachteten und nach seinen Formeln berechneten Linien 0,1 Å nicht erreicht.

Aus der großen Reihe der Anregungszustände (B_0, $B_1 \ldots B_{11}$ und C_0, $C_1 \ldots C_6$) wird bei der Erzeugung der „Lyman-Banden" ein einziger

* E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926; Phys. Rev. **28**, 1223, 1926.

** G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926; Phys. Rev. **30**, 400, 1927.

*** Takeo Hori, ZS. f. Phys. **44**, 850, 1928.

herausgegriffen, den Dieke und Hopfield als B_3 bezeichnen, der die Übergänge $B_3 - A_0$, $B_3 - A_1 \ldots B_3 - A_{11}$ gestattet unter dem Auftreten der 12 Bandenzüge (Fig. 1). Die experimentellen Bedingungen sind dafür gegeben bei Anwesenheit von Spuren Wasserstoff in etwa 2 bis 3 mm Argon, durch das eine starke Entladung geleitet wird. Dieke und Hopfield geben der Vermutung Ausdruck, daß eine Energieübertragung durch Stöße zweiter Art seitens angeregter Argonatome die Wasserstoffmoleküle in den bevorzugten Term bringt, glauben aber, daß rein energetische Gründe für die strenge Auswahl des B_3-Zustandes nicht hinreichend vorhanden seien.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erklärung des Mechanismus der Anregung der Lyman-Banden. Es soll untersucht werden, ob das Prinzip der „Resonanz" bei Stößen, d. h. des möglichst vollständigen Übergangs von Anregungsenergie des stoßenden Argonatoms in Anregungsenergie des gestoßenen Wasserstoffmoleküls unter Vermeidung der Umsetzung in translatorische Energie, ob dieses Prinzip genügt, um das Auftreten des beobachteten Spektrums zu erklären. Es zeigt sich, daß die Berücksichtigung der Energie, die das gestoßene H_2-Molekül im thermischen Gleichgewicht als Rotationsenergie besitzt, als Ausgangsniveau für die Addition der Argonenergie nötig ist und weiterhin die theoretischen Ergebnisse über den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Bau der Komponenten der Eigenfunktionen der Terme verwendet werden müssen.

Beträge der Energie für die Anregung. Als andere Art der Entstehung der Lyman-Banden wäre denkbar, daß der Bandenzug infolge Einstrahlung als Fluoreszenz erscheint. Vom Wasserstoffatom liegt nur die Linie 1215,7 Å (das erste Glied der Lyman-Serie) im Bereich der Anregungsenergie. Deren Mitwirkung ist auszuschließen, weil die entsprechende Linie des Molekülspektrums R_1 der Bande $B_3 - A_3$ 1215,6 Å vom A_3-Zustand absorbiert werden müßte, der nur zu 10^{-24} im thermischen Gleichgewicht vorhanden ist. Sicher muß dem Argon die ursächliche Wirkung zugeschrieben werden, da dessen Anwesenheit zur Anregung der Lyman-Banden unerläßlich ist. Es käme nur dessen Linie $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$ in Betracht mit 1066,72 Å, welche der $P2$ aus $B_3 - A_0$ (1067,1 Å) am nächsten liegt. Da aber die Doppler-Breite in diesem Gebiet nur noch einige Tausendstel Å beträgt, ist eine Absorption von der Intensität, die der Ausstrahlung des Lyman-Spektrums entspricht, nicht möglich.

Wir müssen also mit Dieke und Hopfield eine Anregung durch Stöße annehmen und versuchen, deren Mechanismus zu erklären. Nach

den damals vorliegenden Erfahrungen wurde der Hauptanteil der Stoßausbeute den langlebigen metastabilen Argonatomen im 2^3P_0- und 2^3P_2-Zustand zugeschrieben, deren Energiewerte gerade vom B_3- entfernter liegen als vom B_2- und B_4-Zustand. Inzwischen ist durch die Untersuchungen von Kopfermann und Ladenburg* an der anomalen Dispersion des angeregten Neons gezeigt worden, daß die Konzentrationen der Zustände $2^3P_0 : 2^3P_1 : 2^3P_2$ sich etwa wie 1 : 3 : 5 verhalten, falls hohe Stromdichten verwendet werden. Wenn auch beim Argon die energetischen Termdifferenzen etwas größer sind, so ist doch bei den von Lyman benutzten Stromstärken eine wesentliche Mitwirkung des 2^3P_1-Zustandes zu erwarten, die mindestens dem 2^3P_0-Zustand gleich kommt.

An Versuchen über die sensibilisierte Fluoreszenz des Na-Hg-Gemisches konnte gezeigt werden**, daß die Selektivität der Anregung energiebenachbarter Terme bei Stößen sehr hoch ist. Dieser Befund, kombiniert mit der eben erwähnten hohen Konzentration der 2^3P_1-Atome, würde ausreichen, um eine Auswahl des B_3-Zustandes nach Dieke und Hopfield, aber nicht mehr nach den Termen von Hori zu erklären, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

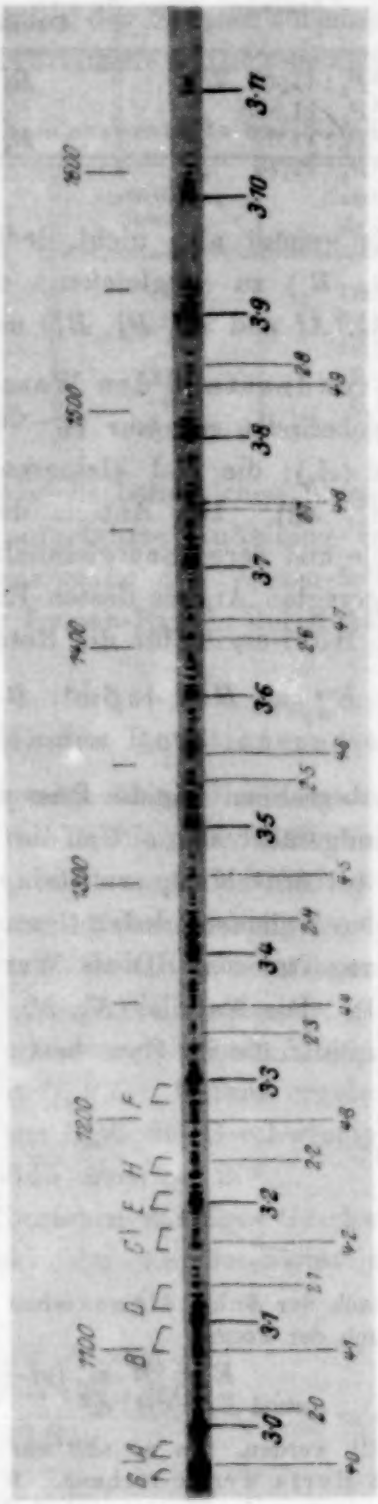


Fig. 1. Lyman-Banden nach E. E. Witmer.
Das System der Lyman-Banden ist mit 3,0, 3,1 ... 3,11 bezeichnet, wobei 3 den Zustand B_3 und 0,1 ... 11 die Schwingungsterme des Grundzustands A_0, A_1 ... A_{11} bezeichnen. Zu den weiteren Banden vgl. S. 590 und Tab. 4.

* H. Kopfermann und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 51, 1928.

** H. Beutler und B. Josephy, Naturw. **15**, 540, 1927.

Tabelle 1. Anregungsenergien des Argons und der B_2-, B_3-, B_4-Terme des Wasserstoffs.

Argon	Wasserstoff	
	Dieke und Hopfield	Hori
$2\,^3P_2$: 11,49 Volt	B_2 : 11,43 Volt	B_2 : 11,45 Volt
$2\,^3P_1$: 11,565 „	B_3 : 11,585 „	B_3 : 11,61 „
$2\,^3P_0$: 11,67 „	B_4 : 11,74 „	B_4 : 11,76 „
$2\,^1P_1$: 11,78 „		

Es genügt also nicht, lediglich die Lage der Schwingungsterme (B_2, B_3, B_4) zu vergleichen; die Superposition der Rotationsenergie (A_0^0, A_0^1, A_0^2 und B_3^0, B_3^1, B_3^2) muß in Betracht gezogen werden.

Grundzustand des Wasserstoffs. Im Wasserstoff vom Normalzustand befinden sich nur 10^{-3} % der Moleküle im ersten Schwingungszustand (A_1); die viel kleineren Rotationsquanten sind schon angeregt (A_0^0, A_0^1, A_0^2). Die Anteile der verschieden rotierenden Wasserstoffmoleküle und deren Energieinhalt müssen betrachtet werden, da der Stoß des angeregten Argons dessen Energie hierzu addiert. Die Analyse von Takeo Hori ergibt für die Rotationsterme*

$$E^m_{A_0} = Bm^2 + \beta m^4;\ B = 57{,}770\,\mathrm{cm}^{-1};\ \beta = 0{,}0165$$
$$m = {}^1/_2,\ 1\,{}^1/_2,\ 2\,{}^1/_2 \ldots$$

Daraus berechnen wir die Energiewerte in Tabelle 2, die in Spalte 3 in cm^{-1} aufgeführt sind. Um die Verteilung des Wasserstoffs auf die Zustände bei 300° K zu ermitteln, berücksichtigen wir, daß $^1/_2$ Rotationsquant den Nullzustand der thermischen Energie bildet. (Dies entspricht der neuen Theorie.) Diese Werte gibt die nächste Spalte der Tabelle (in kcal). Die Anteile (N_0, N_1, N_2) der mit den Energiewerten U_m versehenen Moleküle im Gase bestimmt die Formel

$$\frac{N_m}{N} = \frac{\alpha_m \cdot e^{-\frac{U_m}{RT}}}{\sum_m \alpha_m \cdot e^{-\frac{U_m}{RT}}},$$

* Nach der Schrödingerschen Theorie müssen die Energien der Rotationsterme nach der Formel

$$E = B \cdot m \cdot (m+1);\ m = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots$$
$$\text{statt } E = B \cdot m^2 \quad ;\ m = {}^1/_2,\ 1\,{}^1/_2,\ 2\,{}^1/_2$$

dargestellt werden. Da es uns nur auf die Energiedifferenzen ankommt, dürfen wir nach Horis Werten rechnen. Wir ziehen diese vor, um nicht die durch die Glieder mit βm^4 (und unten mit ϑp) erreichte Genauigkeit zu verlieren.

wobei a_m das statistische Gewicht des Zustandes m, U_m dessen thermische Energie bedeutet. Die statistischen Gewichte folgen aus der Bandentheorie* und sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Terme 0, 2, 4 sind „symmetrisch" in bezug auf die Eigenfunktion der Kernschwerpunkte, 1, 3, 5 sind „antisymmetrisch" und haben das dreifache statistische Gewicht.

Tabelle 2. Rotationszustände des A_0-Wasserstoffs bei 300° K.

$m - 1/2$	Struktur	Energie		Statistisches Gewicht	Anteile
		cm^{-1}	kcal		%
0	*s*	14,5	0	1	12,5
1	*a*	130	0,329	9	64,9
2	*s*	361	0,985	5	12,1
3	*a*	711	1,975	21	9,8
4	*s*	1177	3,30	9	0,46
5	*a*	1763	4,96	33	0,10

Die Rechnung ergibt für den im Gleichgewicht befindlichen Wasserstoff von 300° K die in der letzten Spalte aufgeführte Aufteilung auf die Rotationszustände. Damit ist der Grundzustand des Wasserstoffs beschrieben, von dem aus die Anregung der Lyman-Banden durch Addition der Argonenergie einsetzen wird.

Übergang durch Stoß unter Wechsel des Rotationszustandes.

Mit dem Wechsel des Rotationszustandes beim Übergang aus dem A_0- in den B_n-Zustand ist eine Änderung des Drehimpulses verknüpft, der aus der translatorischen Bewegung beim nicht zentralen Stoß geliefert werden muß. Eine Überschlagsrechnung ergibt den Drehimpuls, den die translatorische Bewegung im Mittel liefert. Die Relativbewegung von H_2- und A-Teilchen im Gasgemisch ist durch die Forderung geregelt, daß die Stöße zwischen ihnen mit der gleichen mittleren Energie verlaufen wie in reinem H_2 oder A, also mit $^3/_2 kT$. Daraus ergeben sich bei Gleichverteilung der Energie nach dem Stoß die Geschwindigkeiten für Argon 302,6 m/sec, für Wasserstoff 1345 m/sec bei 20° C.

Um den Drehimpuls zu bestimmen, beziehen wir diese Geschwindigkeiten auf den gemeinsamen Schwerpunkt, der die Geschwindigkeit x besitzt nach der Beziehung:

$$(v_A - x)\, m_A = (v_{H_2} + x) \cdot m_{H_2}$$

$$x = \frac{v_A \cdot m_A - v_{H_2} \cdot m_{H_2}}{m_A + m_{H_2}} = \frac{302{,}6 \cdot 40 - 1345 \cdot 2{,}02}{42{,}02} = 223 \text{ m/sec}.$$

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

Bezogen auf den ruhenden Schwerpunkt erhält das Argonatom eine Geschwindigkeit von 80 m/sec, das H_2-Molekül 1568 m/sec. Lassen wir diese beiden Teilchen nach elastischer Reflexion wieder in dem (ruhenden) Schwerpunkt sich treffen, jedoch mit einer Distanz a die beiden Massenmittelpunkte sich kreuzen. Dann erhalten wir ein Drehmoment bezogen auf den ruhenden Schwerpunkt:

$$\mathfrak{M} = m_A \cdot (v_A - x) \cdot a \frac{m_A}{m_{H_2} + m_A} + m_{H_2} (v_{H_2} + x) \cdot a \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_A} = 3200 . a.$$

Beziehen wir auf das CGS-System:

$$^1/_{32} O_2 = 1{,}65 . 10^{-24} \text{ g}; \quad \text{Geschwindigkeit in cm/sec}$$

und setzen: $a = 1 . 10^{-8}$ cm, so wird:

$$\mathfrak{M} = 3200 . 1{,}65 . 10^{-24} . 100 . 10^{-8}$$

$$\mathfrak{M} = 5{,}28 . 10^{27} \text{ erg sec.}$$

Dieser Wert kann aus der translatorischen Energie bei einer Abweichung von $1 . 10^{-8}$ cm vom zentralen Stoß als Drehmoment übertragen werden. Die Größe des wirksamen Moleküldurchmessers $^1/_2 (\sigma_A + \sigma_{H_2})$ beträgt nach der kinetischen Gastheorie $2{,}65 . 10^{-8}$ cm und dürfte in unserem Falle auf das Doppelte ansteigen, weil das Argonatom angeregt ist.

Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Stoß eine Änderung um fünf Rotationsquanten bewirken kann. Das erforderliche Moment beträgt

$$\mathfrak{M} = 5 h/2\pi = 5{,}21 . 10^{-27} \text{ erg sec.}$$

Für normale Atome ergibt sich, daß 86 % der Stöße diesen Drehimpuls besitzen, eine Zahl, die für angeregte Atome auf 96 % ansteigen dürfte. Der Drehimpuls für einen Wechsel der Rotation um sieben Quanten wird noch mit 72 % Wahrscheinlichkeit vorhanden sein (für angeregte Atome etwa 90 %).

Daß Stöße mit so hohem Wechsel der Rotation, die der Impulssatz erlaubt, auch wirklich stattfinden, zeigt die Einwirkung der Beimengung von Helium zu Joddampf, der das Resonanzspektrum ausstrahlt. Nach R. W. Wood und J. Franck* wird bereits bei 2 mm He-Zusatz das Dublettspektrum von Banden überlagert; die Stoßzahl wird für normale Atome etwa 10^7 pro sec betragen, dürfte also für angeregte 10^8 nicht überschreiten. Da die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes des Jods bei 10^{-8} sec liegen mag, wird im Mittel nur ein Stoß am angeregten Jod wirksam. Die breite Entwicklung der Banden um die Resonanz-

* R. W. Wood und J. Franck, Phys. ZS. 12, 81, 1911.

linien (mit 34 Rotationsquanten) läßt einen großen Wechsel der Rotationsquantenzahl erkennen, in Übereinstimmung mit der Aussage des Impulssatzes.

Anregungszustände nach Energieaufnahme.

Für die bei Aufnahme der Anregungsenergie durch Stoß des Argons erreichbaren Niveaus sind demgemäß die Rotationsterme von 1 bis 8 etwa in Betracht zu ziehen. Für die zu B_3 gehörigen Niveaus sind die Werte aus den Formeln von Takeo Hori mit großer Genauigkeit berechenbar. Es ist:

$$E = \nu_e + \nu_0 - \vartheta p + B' m^2 + \beta' m^4,$$

worin bedeuten:

$$\begin{aligned} \nu_e + \nu_0 &= 94041\ \mathrm{cm}^{-1} \\ B' &= 12{,}103 \quad " \qquad m = {}^1/_2,\ 1{}^1/_2,\ 2{}^1/_2 \cdots \\ \beta' &= 0{,}0944 \quad " \qquad p = m - {}^1/_2 \\ \vartheta &= 17{,}6 \quad " \end{aligned}$$

Da die so berechneten Terme infolge der Aufspaltung doppelte Indizierung tragen, nennen wir später zur Vereinfachung nur die Zahl die mit dem Typus (symmetrisch bzw. antisymmetrisch) des entsprechenden Terms des Grundzustandes A_0 übereinstimmt. (Erste Spalte der Tabelle 3.)

Tabelle 3. Rotationsterme des B_3-Zustandes des H_2.

Index		Typus	Energie ber.	Energie beobachtet		
				R-Zweig	Q-Zweig	P-Zweig
0		s	94 044 cm^{-1}	—	—	—
1	(0)	a	94 051	—	94 051 cm^{-1}	—
2	(1)	s	94 085	94 087 cm^{-1}	94 085	94 086
3	(2)	a	94 151	94 155	94 151	94 156
4	(3)	s	94 255	—	94 255	94 257
5	(4)	a	94 406	—	94 406	94 396
6	(5)	s	94 616	—	—	—
7	(6)	a	94 898	—	—	—
8	(7)	s	95 268	—	—	—

Die als „Energie berechnet" aufgeführten Werte sind aus der Formel erhalten worden. Dabei ist das ${}^1/_2$ Schwingungsquant des A_0-Zustandes nicht berücksichtigt, das 2175 cm^{-1} nach Hori (2153 cm^{-1} nach Dieke und Hopfield) beträgt, da wir bei unseren Differenzbestimmungen zu A_0-Termen davon unabhängig sind und die hohe Genauigkeit der Zahlen von den Schwankungen des ν_{A_0} unbeeinflußt lassen wollen. Die als „Energie beobachtet" eingetragenen Werte sind erhalten worden, indem

zum betreffenden in Tabelle 1 berechneten A_0-Term die Wellenzahl der von Witmer vermessenen Lyman-Linie hinzuaddiert wurde. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet (10 cm^{-1} sind in diesem Gebiet 0,10 Å) und kontrolliert unsere Berechnung.

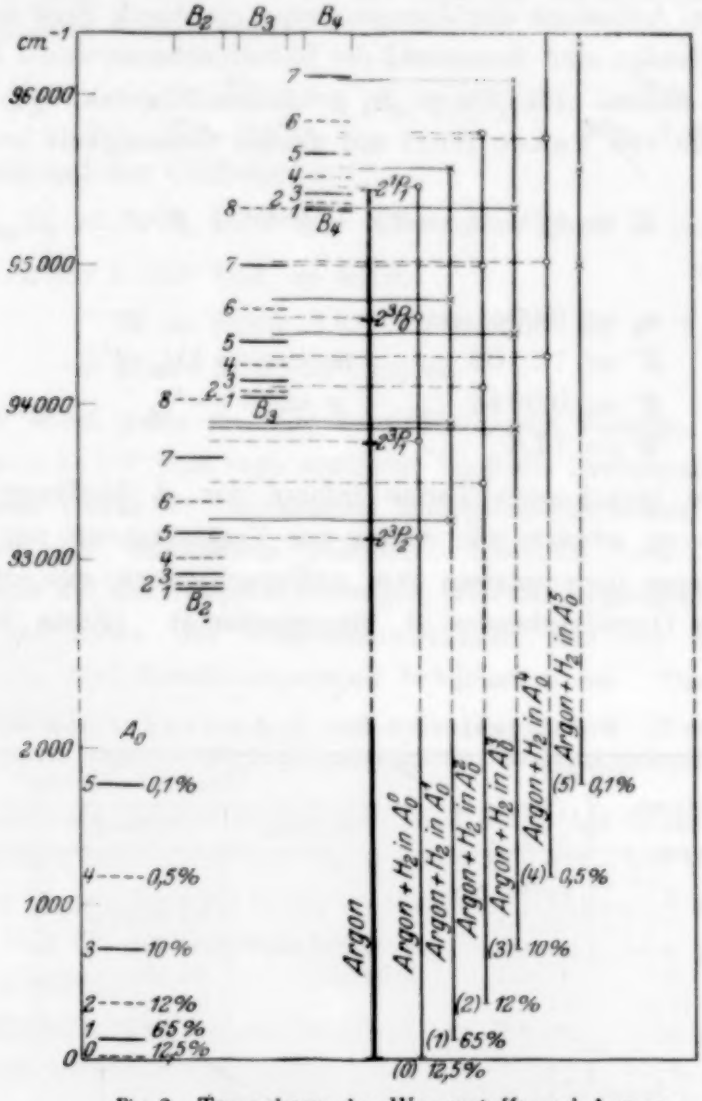


Fig. 2. Termschema des Wasserstoffs und Argons.
Als A_0 sind die Rotationsquanten des Grundzustands des H_2 eingetragen, zu deren Energie die Argonwerte (rechts) addiert werden. Darüber sind nach Unterbrechung des Ordinatenmaßstabes die Rotationsterme der H_2-Zustände B_2, B_3 und B_4 angegeben. Die von rechts in diese einlaufenden Geraden bedeuten die „Resonanzniveaus" für die Energiesummen, die an die Vertikalen angeschrieben sind. Symmetrische Terme sind gestrichelt, antisymmetrische ausgezogen.

Mit guter Annäherung sind auch die B_2- und B_4-Zustände berechenbar durch Benutzung der Werte, die Dieke und Hopfield aus den Linien des Absorptionsspektrums bestimmten, unter Korrektur auf das Schwin-

gungsquant des A_0-Zustandes nach der Analyse von Takeo Hori. Es ergibt sich:

$$B_2 - A_0 = 92794\,\text{cm}^{-1}$$
$$(B_3 - A_0 = 94041)\ ,,$$
$$B_4 - A_0 = 95252\ ,,$$

Wir addieren hierzu die Rotationsquanten und zeichnen ein Termschema für die A_0- und B_2-, B_3-, B_4-Terme (Fig. 2).

Energie des Argons in Wirkung auf den Wasserstoff.

Die für die Energieübertragung in Betracht kommenden Argonterme liegen bei den Werten*:

$$(s_5) = 2\,^3P_2 = 93136\,\text{cm}^{-1}$$
$$(s_4) = 2\,^3P_1 = 93743\ ,,$$
$$(s_3) = 2\,^3P_0 = 94546\ ,,$$
$$(s_2) = 2\,^1P_1 = 95392\ ,,$$

Diese tragen wir in die Fig. 2 ein und bilden auf den vertikalen Säulen die Summen für die Energie aus den Rotationsquanten des H_2 und den Anregungswerten des A, die beim Stoß zur Erreichung eines Terms des H_2 zur Verfügung steht. Diese Niveaus, auf denen „Resonanz" eintreten kann, sind eingezeichnet.

Man sieht sofort, daß zahlreiche Möglichkeiten vorhanden sind für eine Stoßübertragung bei kleinen Differenzen der Energie, die in translatorische verwandelt werden müßte; nach den Versuchen über die sensibilisierte Fluoreszenz wird 0,01 Volt sehr leicht umgesetzt (80 cm^{-1}). Die Anregung der B_3-Banden erscheint durchaus gewährleistet.

Auffällig ist aber der größere Bereich von Termen, der von den „Resonanzniveaus" überstrichen wird, im Vergleich zu den auf engerem Gebiete liegenden fünf in den Banden angeregten Termen $B_3^1 - B_3^5$. Es erheben sich damit zwei Fragen: Weshalb erscheinen nicht auch die B_2- und B_4-Banden, und weshalb bricht der Bandenzug mit dem fünften Term ab?

Weitere Banden neben dem Lyman-System.

Die Beobachtung der Fig. 1 zeigt, daß noch zahlreiche andere Linien vorhanden sind, nicht in dem Lyman-System aufgeführte, deren Zusammenhang als Gruppen aber ersichtlich ist. Witmer hat weitere zusätzliche Banden vermessen, von denen die von ihm mit A, $B \ldots H$ bezeichneten

* Berechnet nach K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927.

in unseren Spektralbereich fallen. Der Vergleich der Wellenlängen ihrer Linien mit den Messungen von Dieke und Hopfield und von Takeo Hori zeigt zweifelsfrei die Zuordnung dieser Banden als zu den „Werner-Banden" gehörig. Es ergibt sich die Identität:

$A: C_0 - A_1$	$D: C_1 - A_3$	$G: C_2 - A_2$
$B: C_0 - A_2$	$E: C_1 - A_4$	$H: C_2 - A_5$
$C: C_0 - A_3$	$F: C_1 - A_5$	

In der Fig. 1 sind die Wellenlängen eingetragen und nach Witmer mit A, $B \ldots H$ bezeichnet.

Es sind aber außerdem noch viele unklassifizierte Banden sichtbar; wir vermuten unter diesen solche, die von B_2 und B_4 ausgehen, und berechnen die Wellenlängen der R_0-Linien* aus dem Lyman-System durch Addition von $B_4 - A_0$ bzw. $B_2 - A_0$ aus den Absorptionsmessungen von Dieke und Hopfield. Tabelle 4 gibt die Resultate.

Tabelle 4. Wellenlängen der R_0-Linien weiterer Bandensysteme.

$B_2 - A_0$	1077 Å	$B_4 - A_0$	1050 Å
$B_2 - A_1$	1128	$B_4 - A_1$	1098
$B_2 - A_2$	1180	$B_4 - A_2$	1147
$B_2 - A_3$	1234	$B_4 - A_3$	1197
$B_2 - A_4$	1289	$B_4 - A_4$	1249
$B_2 - A_5$	1345	$B_4 - A_5$	1302
$B_2 - A_6$	1402	$B_4 - A_6$	1355
$B_2 - A_7$	1459	$B_4 - A_7$	1408
$B_2 - A_8$	1515	$B_4 - A_8$	1461
$B_2 - A_9$	1569	$B_4 - A_9$	1511

Die Betrachtung der Fig. 1 zeigt, daß Bandengruppen, die von diesen Wellenlängen an sich nach längeren zu erstrecken, auf der Aufnahme von Lyman vorhanden sind. Die eingezeichneten Striche geben die Lage an; die Bezeichnung gibt als erste Zahl den oberen, als zweite den unteren Schwingungszustand an. Es ist zu hoffen, daß eine genaue Vermessung der Originalplatte diese Vermutung bestätigen wird.

Nach der Lage der anregenden Argonterme können wir ein stärkeres Auftreten der B_3-Banden erwarten, aber ein Intensitätsverhältnis steiler als 10 : 1 zu den B_2- und B_4-Banden wäre ganz unerklärlich.

Die Länge des Bandenzuges. Kombinationsverbot.

Die weitere Frage nach der Gliederzahl der Bandengruppe bezieht sich auf den Befund, daß oberhalb des Rotationszustandes B_3^5 keine

* Diese wählen wir, weil sie die kurzwellige Kante bilden.

weiteren Ausgangsterme durch Linien belegt sind. Der Term B_3^6 hat nur $^1/_3$ des statistischen Gewichts (symmetrische Kernfunktion), wird also deshalb weniger intensiv sein. Aber B_3^7 ist wieder antisymmetrisch und steht in ausgezeichneter Energieresonanz, besser als alle anderen Terme, von nur 0,001 Volt Differenz zu dem $2\,^3P_0$-Term des Argons bei A_0^2 Wasserstoff, der zu 12 % bei 300° vorhanden ist (ebenso mit 0,002 Volt zu 0,5 % A_0^4 Wasserstoff bei $2\,^3P_1$ Argon).

Das Prinzip der Resonanz scheint somit nicht auszureichen, um den experimentellen Befund zu erklären, und die Struktur der Terme muß berücksichtigt werden, die aus der Bandentheorie bekannt ist. Für die Rotationsterme des A_0-Zustandes läßt sich die Analyse der Formen der Eigenfunktionen für alle Komponenten durchführen*.

Die Kernschwingungsfunktion ist stets symmetrisch in den beiden Kernen. Für die zwei Elektronen im Grundzustand sind die Eigenfunktionen der Schwerpunktsbewegung symmetrisch, die der Kreiselbewegung antisymmetrisch. Das notwendig antisymmetrische Produkt der Kernfunktionen kann nur durch antisymmetrische Funktion der Kernrotation bei symmetrischer des Kernspins oder vice versa erreicht werden. Die Rotationsfunktion alterniert von Glied zu Glied; sie ist für geradzahlige m symmetrisch, für ungeradzahlige antisymmetrisch, wie aus der Theorie hervorgeht. Die entgegengesetzte Form muß die Kernspinfunktion haben (siehe oben Tabelle 2).

Bei Hinzufügung der Elektronenanregung mit einer Komponente des Drehimpulses in Richtung der Kerne spaltet die Rotationseigenfunktion in eine symmetrische und eine antisymmetrische auf. Die Größe dieser Aufspaltung ist im B_3-Zustand nach Horis Messungen ebenso groß, daß der B_3^1 (anti) mit dem B_3^0 (anti), der B_3^1 (sym) mit dem B_3^2 (sym) (innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit) zusammenfallen und so fort, wie Spalte 1 und 2 der Tabelle 3 zeigen. Infolgedessen wird (praktisch) wieder eine Reihe Terme erhalten, deren Symmetrieform in bezug zur Rotation alterniert. Die Elektroneneigenfunktion des B_3 muß mit A_0 in der Symmetrie übereinstimmen, weil optische Kombination stattfindet. In bezug auf den Kernspin ist also aus den gleichen Gründen wie bei A ein Wechsel von Glied zu Glied notwendig.

Das Versagen des Resonanzprinzips wurde zwischen dem A_0^2 und B_3^7, dem A_0^4 und B_3^7 festgestellt; es zeigt sich auch für A_0^3 und B_3^8, also für den Stoßübergang von Termen, die verschiedene Symmetrie-

* F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; W. Heisenberg, ebenda **41**, 318, 1927.

funktion des Kernspins besitzen. Ein mehr als etwa zehnmal seltenerer Übergang zwischen diesen beiden Systemen mit verschiedener Symmetrie des Kernspins als zwischen den gleichgebauten Anregungszuständen kann aus dem optischen Befund nicht erschlossen werden.

Auffällig ist dieses „Kombinationsverbot" bei Stößen deshalb, weil Atomstöße nach den Erfahrungen die Auswahlprinzipien durchbrechen, die für die Strahlung streng und für Elektronenstöße mit hoher Bevorzugung gelten. Ein Beispiel bildet die Anregung der S- und D-Terme von $1\,S$ aus beim Natrium, das der Stoßwirkung von $2\,^3P_0$ oder $2\,^3P_1$ Hg unterliegt. Die Kombination von symmetrischen und antisymmetrischen Systemen der Kerne bei gleichzeitigem Elektronensprung im Molekül kann also offenbar durch Stoß nur sehr schwer bewirkt werden.

Kombinationsverbot bei Stößen, die nur den Rotationsterm verändern.

a) Optischer Befund. Eine Mitteilung von R. W. Wood und F. W. Loomis* beschreibt die Einwirkung von Helium auf Jod, das die Resonanzstrahlung aussendet, und bringt das Resultat, daß auch beim Jodmolekül symmetrische und antisymmetrische Terme infolge des Kernspins bestehen und daß die Stoßeinwirkung des Heliums keinen Wechsel der Symmetrie hervorruft. Es wird dabei ein Teil der Rotationsenergie des Jods, deren Beträge wegen des großen Trägheitsmoments klein sind, in thermische Bewegung des He-Atoms umgesetzt, so daß aus den Resonanzdubletts Bandenzüge entwickelt werden. Diese Stöße ohne Änderung des Elektronenterms verlaufen ohne Kombinationen zwischen in den Kernen symmetrischen und antisymmetrischen Termen; unsere Forderung bezüglich dieses Verhaltens bei gleichzeitigem Elektronensprung beim H_2 würde ein noch strengeres Auswahlverbot bedeuten.

b) Rotationswärme. Das Verhalten des Wasserstoffs bei Stößen, das in seiner spezifischen Wärme zum Ausdruck kommt, bedeutet ein strenges Nichtkombinieren der beiden Termsysteme, also das Bestehen zweier „Modifikationen" des Wasserstoffs ohne gegenseitige Umwandlung. Diese Hypothese findet sich bei D. M. Dennison** ausgesprochen.

Der Verlauf des Rotationsanteils der spezifischen Wärmen ist durch Experimente von A. Eucken***, K. Scheel und W. Heuse****,

* R. W. Wood und F. W. Loomis, Nature **121**, 283, 1928; Phys. Rev. Abstracts **31**, 705, 1928.

** D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. **115**, 483, 1927.

*** A. Eucken, Berl. Ber. 1912, S. 141.

**** K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913.

J. H. Brinkworth*, F. A. Giacomini** und J. R. Partington und A. B. Howe*** genau untersucht. Die theoretische Behandlung dieser Frage haben zunächst F. Krüger**** und F. Reiche† gefördert. Dann wurde sie von E. Schrödinger†† und F. Hund††† weitergeführt. Aus dem Energieinhalt der Rotationsbewegung, deren Terme sich zu

$$E_r = B \cdot m(m+1); \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 J},$$
$$m = 0, 1, 2, 3 \ldots,$$
$$J = \text{Trägheitsmoment}$$

ergeben, wird die statistische Verteilung als Funktion der Temperatur bestimmt nach der Planckschen Zustandssumme:

$$Q = g_1 \cdot e^{\frac{-m_1(m_1+1)\cdot B}{kT}} + g_2 \cdot e^{\frac{-m_2(m_2+1)\cdot B}{k\cdot T}} + g_3 \ldots$$
$$(g_1, g_2 \ldots = \text{statistische Gewichte zu } m_1, m_2 \ldots).$$

Der Inhalt an Rotationsenergie ist dann

$$U_r = RT^2 \cdot \frac{d \log Q}{dT}$$

und die Rotationswärme:

$$\frac{C_r}{R} = \frac{d}{dT}\left(T^2 \cdot \frac{d \log Q}{dT}\right) = \sigma^2 \cdot \frac{d^2 \log Q}{d\sigma^2}; \quad \sigma = \frac{B}{kT} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot J \cdot k \cdot T}.$$

Es wurde früher aus dem Verlauf der Rotationswärme das Trägheitsmoment J berechnet zu

$$\left.\begin{aligned} J &= 1{,}43 \cdot 10^{-41} \\ J &= 1{,}48 \cdot 10^{-41} \end{aligned}\right\} \text{Schrödinger},$$
$$J = 1{,}0 \cdot 10^{-41} \quad \text{Eucken††††},$$
$$J = 1{,}2 \cdot 10^{-41} \quad \text{Hund}$$

unter verschiedenen Annahmen für die statistischen Gewichte, die heute als unzutreffend gelten müssen. Da der Wert des Trägheitsmomentes des A_0-Wasserstoffs von Hori zu $4{,}67 \cdot 10^{-41}$ bestimmt wurde, ist die

---

* J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. **107**, 510, 1925.
** F. A. Giacomini, Phil. Mag. **50**, 146, 1925.
*** J. R. Partington und A. W. Howe, Proc. Roy. Soc. **109**, 286, 1925.
**** F. Krüger, Ann. d. Phys. **50**, 346, 1916; **51**, 450, 1916.
† F. Reiche, ebenda **58**, 657, 1919.
†† E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **30**, 341, 1924.
††† F. Hund, ebenda **42**, 93, 1927.
†††† A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, ZS. f. Phys. **29**, 1, 1924.

Diskrepanz zwischen der Beobachtung und Berechnung ganz unüberbrückbar. Dies zeigt Fig. 3. Die Kurve I ist gewonnen aus

$$\frac{C_r}{R} = \sigma^2 \cdot \frac{d^2 \log Q}{d\sigma^2},$$

$$Q = 1 + 9e^{-2\sigma} + 5e^{-6\sigma} + 21e^{-12\sigma} + 9e^{-20\sigma} + 33e^{-30\sigma} + 13e^{-42\sigma} + \cdots,$$

wobei die symmetrischen Zustände den Gewichtsfaktor 1, die antisymmetrischen 3 erhalten haben. Die Grundzüge der Berechnung sind im

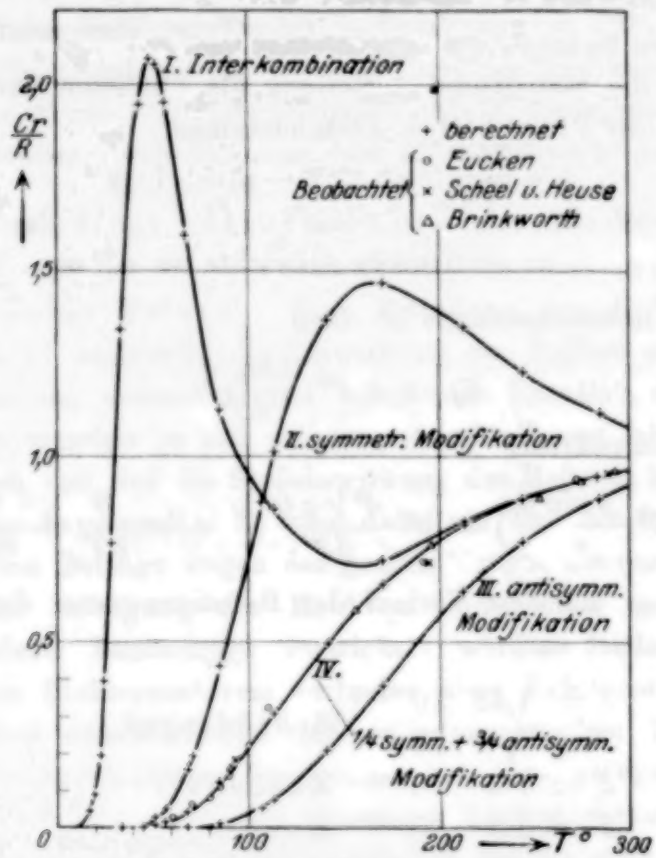


Fig. 3. Rotationswärme des Wasserstoffs.

Anhang beigefügt. Wir erhalten schließlich unter Einsetzung von $x = 2\sigma$:

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \cdot \frac{9e^{-x} + 45e^{-3x} + 180e^{-4x} + 756e^{-6x} + 4725e^{-7x} + 945e^{-9x} + 900e^{-10x} + \cdots}{1 + 18e^{-x} + 81e^{-2x} + 10e^{-3x} + 90e^{-4x} + 67e^{-6x} + 378e^{-7x} + 210e^{-9x} + 18e^{-10x} + \cdots}$$

und die in der Tabelle 5 aufgeführten Werte, die zu Kurve I führen. Die Berechnung der Summen ist für hohe Temperaturen bis zu e^{-21} durchgeführt; die Werte sind auf etwa 0,2 % genau.

Die Kurve I zeigt ein so abweichendes Verhalten von den beobachteten Werten, weil das Trägheitsmoment gegenüber den früheren

Tabelle 5. Rotationsanteil der Molarwärme des Wasserstoffs.

$x = \frac{h^2}{4\pi^2 k T J}$	$\frac{C_s}{R}$	$\frac{C_a}{R}$	$\frac{1}{4}\frac{C_s}{R} + \frac{3}{4}\frac{C_a}{R}$	$\frac{C_r}{R}$	T^0
$x = 10$	—	—	—	0,040 8	17
$x = 9$	—	—	—	0,089 8	18,9
$x = 8$	—	—	—	0,192	21,3
$x = 7$	—	—	—	0,396	24,3
$x = 6$	$2{,}47 \cdot 10^{-5}$	—	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,767	28,4
$x = 5$	0,000 344	$2 \cdot 10^{-8}$	0,000 086	1,342	34
$x = 4$	0,004 41	$1 \cdot 10^{-6}$	0,001 1	1,947	42.5
$x = 3{,}33$	0,022 72	$2 \cdot 10^{-5}$	0,005 8	2,058	51,0
$x = 3{,}0$	0,049 9	$1{,}61 \cdot 10^{-4}$	0,012 6	1,951	56,7
$x = 2{,}5$	0,154 7	0,001 358	0,039 8	1,592	68
$x = 2$	0,434 8	0,010 57	0,116 6	1,122	85
$x = 1{,}5$	1,010	0,072 6	0,307	0,852	113,3
$x = 1$	1,467	0,382	0,653	0,719	170
$x = 0{,}8$	1,350	0,635	0,813 5	0,824	212,6
$x = 0{,}6$	1,116	0,882	0,941	0,945	283,5

Werten sich auf das Vierfache erhöht hat. Die nun kleineren Energiewerte der Rotationszustände lassen die spezifische Wärme erst bei viermal kleinerer Temperatur abfallen. Außerdem verbietet die Bestimmung der statistischen Gewichte aus der Bandentheorie, durch deren willkürliche Wahl das Maximum bei tiefen Temperaturen zu beseitigen.

Nach der Annahme von Dennison, daß die beiden Termsysteme nicht kombinieren, wird

$$\frac{C_r}{R} = \frac{1}{4}\frac{C_s}{R} + \frac{3}{4}\frac{C_a}{R},$$

wobei der Index s auf die Terme 0, 2, 4 und a auf 1, 3, 5 sich bezieht und demgemäß:

$$\frac{C_s}{R} = x^2 \frac{d^2}{dx^2} \log\left(1 + 5e^{-3x} + 9e^{-10x} + 13e^{-21x} + \cdots\right)$$

$$\frac{C_a}{R} = x^2 \frac{d^2}{dx^2} \log\left(3e^{-x} + 7e^{-6x} + 11e^{-15x} + 15e^{-28x} + \cdots\right)$$

$$= x^2 \frac{d^2}{dx^2} \log\left(3 + 7e^{-5x} + 11e^{-14x} + 15e^{-27x} + \cdots\right)$$

Nach der Ausrechnung wird

$$\frac{C_s}{R} = x^2 \cdot \frac{45e^{-3x} + 900e^{-10x} + 2205e^{-13x} + \cdots}{1 + 10e^{-3x} + 25e^{-6x} + 90e^{-13x} + \cdots}$$

$$\frac{C_a}{R} = x^2 \cdot \frac{525e^{-5x} + 6468e^{-14x} + 6237e^{-19x} + \cdots}{9 + 42e^{-5x} + 49e^{-10x} + 66e^{-14x} + 154e^{-19x} + \cdots}.$$

Die berechneten Werte stimmen mit den von Dennison gegebenen gut überein und sind in der Tabelle aufgeführt und in der Fig. 1 als Kurve II und III gezeichnet. Die „Mischungswerte“ $\frac{1}{4} C_s + \frac{3}{4} C_a$ (Kurve IV) zeigen eine vollkommene Übereinstimmung mit den Beobachtungen; in der Fig. 4 ist in vergrößertem Maßstab der Verlauf bei tiefen Temperaturen gegeben. Auch hier ist die Übereinstimmung vollkommen im Bereich der Meßgenauigkeit.

Daraus ergibt sich der Schluß, daß auch in einigen Stunden bei 10^{10} Stößen jedes Moleküls pro Sekunde keine merklichen Umwandlungen des H_2 symmetrisch in den H_2 antisymmetrisch stattfinden. Ein so hohes Auswahlverbot ist bei optischen Untersuchungen kaum experimentell zu belegen. Von Interesse wäre der Versuch, ob vielleicht unter der Einwirkung eines Palladiumkontaktes, der den Wasserstoff atomar lösen soll*,

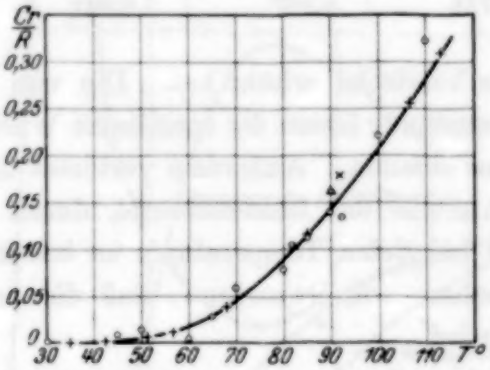


Fig. 4. Rotationswärme des H_2 bei tiefen Temperaturen.
Die beobachteten und berechneten Punkte sind wie in Fig. 3 bezeichnet.

die spezifischen Wärmen sich bei tiefen Temperaturen verändern. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts in H_2 müßte den Anteil des symmetrischen vergrößern; die Umwandlung könnte vielleicht über den Prozeß der atomaren Lösung erfolgen.

Herrn Dr. Kallmann möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für seine fördernde Kritik bei Abfassung dieser Arbeit aussprechen.

Anhang.

Berechnung der Rotationswärmen (Tabelle 5). Die Plancksche Zustandssumme hat allgemein die Form

$$Q = a_1 \cdot e^{-b_1 x} + a_2 \cdot e^{-b_2 x} + a_3 \cdot e^{-b_3 x}.$$

* A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. 88, 451, 1914.

Die spezifische Wärme pro Molekül ist dann

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \frac{d^2 \log Q}{dx^2}.$$

Es ist

$$\frac{d^2 \log Q}{dx^2} = \frac{Q \cdot Q'' - Q'^2}{Q^2}.$$

Die Berechnung ergibt

$$\begin{aligned} Q &= a_1 \cdot e^{-b_1 x} + a_2 \cdot e^{-b_2 x} + a_3 \cdot e^{-b_3 x} + \dots \\ Q' &= -a_1 b_1 e^{-b_1 x} - a_2 b_2 e^{-b_2 x} - a_3 \cdot b_3 e^{-b_3 x} - \dots \\ Q'' &= a_1 b_1^2 \cdot e^{-b_1 x} + a_2 b_2^2 e^{-b_2 x} + a_3 b_3^2 \cdot e^{-b_3 x} + \dots \end{aligned}$$

Dann wird

$$\begin{aligned} Q \cdot Q'' &= \sum_m a_m e^{-b_m x} \sum_n a_n b_n^2 e^{-b_n x} = \sum_{m,n} a_m \cdot a_n \cdot b_n^2 \cdot e^{-(b_m + b_n) x} \\ -Q^2 &= -\sum_m a_m b_m \cdot e^{-b_m x} \sum_n a_n b_n e^{-b_n x} \\ &= -\sum_{m,n} a_m \cdot a_n \cdot b_m \cdot b_n \cdot e^{-(b_m + b_n) x}. \end{aligned}$$

Es werden aus der ersten Summe alle Glieder, die durch $m = n$ gebildet werden, entfernt, weil diese in der zweiten bei $m = n$ auch enthalten sind. Außerdem ist eine Zusammenfassung möglich der Glieder

$$a_m \cdot a_n \cdot b_m^2 \cdot e^{-(b_m + b_n) x},$$

$$a_m \cdot a_n \cdot b_n^2 \cdot e^{-(b_m + b_n) x},$$

aus der ersten Summe mit der doppelt auftretenden

$$-2\, a_m \cdot a_n \cdot b_m \cdot b_n \cdot e^{-(b_m + b_n) x},$$

aus der zweiten Summe zu

$$a_m \cdot a_n \cdot e^{-(b_m + b_n) x} (b_m^2 - 2\, b_m \cdot b_n + b_n^2),$$

so daß wir erhalten:

$$Q\,Q'' - Q'^2 = \sum_{m,n} a_m\, a_n\, (b_n - b_m)^2\, e^{-(b_m + b_n)^2} \quad \text{für} \quad n > m.$$

Der Nenner ergibt einfach

$$Q^2 = \sum_{m,n} a_m \cdot a_n \cdot e^{-(b_m + b_n) x} \quad \text{für } (m, n = 1, 2, 3 \dots).$$

Damit wird

$$\frac{d^2 \log Q}{dx^2} = \frac{\sum_{m,n} a_m \cdot a_n (b_n - b_m)^2 \cdot e^{-(b_m + b_n)x}}{\sum_{m,n} a_m \cdot a_n \cdot e^{-(b_m + b_n)x}} \quad \begin{matrix}(n > m) \\ (m, n = 1, 2, 3 \ldots)\end{matrix}.$$

Wir setzen also Q ein:

1. Für die Rotationswärme bei Annahme der Interkombination der Terme

$$Q_r = 1 + 9e^{-x} + 5e^{-3x} + 21e^{-6x} + 9e^{-10x} + 33e^{-15x} + 13e^{-21x} + 45e^{-28x} + \ldots$$

und erhalten nach der Formel

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \cdot \frac{d^2 \log Q}{dx^2}$$

$$= x^2 \frac{9e^{-x} + 45e^{-3x} + 180e^{-4x} + 756e^{-6x} + 4725e^{-7x} + 945e^{-9x} + 900e^{-10x} + 6561e^{-11x} + 2205e^{-13x} + 7425e^{-15x} + \ldots}{1 + 18e^{-x} + 81e^{-2x} + 10e^{-3x} + 90e^{-4x} + 67e^{-5x} + 378e^{-7x} + 210e^{-9x} + 18e^{-10x} + 162e^{-11x} + 441e^{-12x} + 90e^{-13x} + \ldots},$$

die in Tabelle 5, vorletzte Spalte, aufgeführten Werte.

2. Für Nichtkombinieren der Terme wird

a) der symmetrische Zustand:

$$Q_s = 1 + 5e^{-3x} + 9e^{-10x} + 13e^{-21x} + \ldots$$

$$\frac{C_s}{R} = x^2 \cdot \frac{d^2 \log Q_s}{dx^2}$$

$$= x^2 \cdot \frac{45 \cdot e^{-3x} + 900e^{-10x} + 2205e^{-13x} + 5733e^{-21x} + 4160e^{-24x} + \ldots}{1 + 10e^{-3x} + 25e^{-6x} + 18e^{-10x} + 90e^{-13x} + 81e^{-20x} + 26e^{-21x} + 130e^{-24x} + \ldots}.$$

Die Werte sind in der zweiten Spalte der Tabelle enthalten.

b) der antisymmetrische Zustand:

$$Q_a = 3e^{-x} + 7e^{-6x} + 11e^{-15x} + 15e^{-28x} + \ldots$$

Diesen Ausdruck kann man durch e^{-x} dividieren, da die zweite Ableitung von $\log (e^{-x})$ Null ergibt, und man erhält

$$Q_a = 3 + 7e^{-5x} + 11e^{-14x} + 15e^{-27x} + \ldots$$

$$\frac{C_a}{R} = x^2 \frac{d^2 \log Q_a}{dx^2}$$

$$= x^2 \frac{525e^{-5x} + 6468e^{-14x} + 6237e^{-19x} + 32805e^{-27x} + \ldots}{9 + 42e^{-5x} + 49e^{-10x} + 66e^{-14x} + 154e^{-19x} + 90e^{-27x} + \ldots}.$$

Die so berechneten Werte sind in der dritten Spalte der Tabelle 5 wiedergegeben.

In der letzten Spalte ist die Temperatur T (abs.) aufgeführt. Die Rotationswärmen bleiben ihrem Werte nach konstant zu dem betreffenden x gehörig, solange die statistischen Gewichte und die Energieformel $B \cdot m \cdot (m+1)$ nicht geändert werden. Dagegen wird einer Verschiebung des Trägheitsmomentes von $J = 4{,}67 \cdot 10^{-41}$ die Temperatur T, die zu x gehört, nach der Formel $T = \frac{1}{J} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot k \cdot x}$ folgen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie.

Von **J. L. Snoek jun.** und **L. S. Ornstein** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Es wird die Absorption von H_α und H_β in der Feinstruktur gemessen. Für das Verhältnis der Totalabsorption ($\int k\,d\nu$) von H_α zu H_β wird mit dem theoretischen Schrödingerschen Wert 5,37 Übereinstimmung gefunden. Aus den Verhältnissen der Maxima der Dubletts (in Absorption) läßt sich ebenfalls eine Prüfung der Theorie gewinnen. Auch hier stimmen die Verhältnisse innerhalb der Fehlergrenze vollkommen mit der Theorie überein.

I. Einleitung.

Ziel dieser Untersuchung war, durch quantitative Absorptionsmessungen in der Balmerserie zu einer Prüfung der neuen quantenmechanischen Theorie des Wasserstoffatoms zu gelangen.

Die numerischen Rechnungen, wie sie von verschiedenen Autoren* durchgeführt worden sind, zeigen gute Übereinstimmung. Eine Ausnahme bildet nur die Rechnung Slacks, die um einen Faktor n^2 von den Angaben anderer Autoren verschieden ist. Es muß dies auf einer falschen Auffassung der Theorie beruhen. Multiplikation der Intensitäten mit n^2 bringt Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren innerhalb weniger Prozente.

Die experimentelle Methode stellt einen Ausbau einer schon früher benutzten Meßmethode dar**. Es wurde früher nach der Metastabilität des $2s$-Niveaus gesucht. Die damals gezogenen Schlüsse haben sich auch weiterhin vollauf bestätigt, wie aus dieser Arbeit ersichtlich ist.

Eine Unsicherheit in der Prüfung wird verursacht durch den Einfluß der negativen Absorption (Einsteins Ausstrahlung durch Einstrahlung), die nur abgeschätzt werden kann. Es stellt sich aber heraus, daß es sich hier um eine kleine Korrektion handelt (8 bis 10 %). Die Übereinstimmung mit der Theorie ist vorzüglich. Die Abweichungen bewegen sich ganz innerhalb der wahrscheinlichen Meßfehler.

---

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 477, 1926; Y. Sughiura, Journ. de phys. (6) **8**, 113, 1927; A. Sommerfeld und A. Unsöld, ZS. f. Phys. **38**, 237, 1926; Francis Slack, Proc. Amsterdam **31**, 527, 1928.

** L. S. Ornstein, F. Zernike und J. L. Snoek jun., ZS. f. Phys. **47**, 627, 1928.

II. Versuchsanordnung.

a) Prinzip der Messung. Mittels einer Stufengitteranordnung wurden nacheinander das Licht eines Emissionsrohres (E), eines Absorptionsrohres (A) und das Licht beider Röhren (C) mit gleicher Belichtungszeit photographiert.

Nach Photometrierung und Auswertung der Schwärzungen hat man drei Intensitätskurven E, A und C, woraus mittels der Formel

$$kl = \log \frac{J_0}{J} = \log \frac{E}{C - A}$$

ein Absorptionsindex k für jeden Frequenzbereich $d\nu$ innerhalb der Emissionslinie ermittelt wird.

Aus den ziemlich komplizierten Intensitätskurven gewinnt man auf diese Weise eine „Absorptionskurve", die eine sehr einfache Gestalt hat und im großen und ganzen genau so aussieht wie die „Emissionskurve" des Absorptionsrohres.

Es kommt also ein Dublett heraus, dessen Komponenten dieselbe (Doppler-) Breite haben wie die Emissionskomponente; nur ist das Verhältnis der Maxima ein anderes*.

Es ist zur Erreichung größerer Genauigkeit nötig, eine ganze Meßreihe auf einer Platte zu photographieren und die sämtlichen sich ergebenden Kurven sorgfältig zu mitteln. Für H_α ist die erreichte Genauigkeit größer als für H_β, weshalb auf die Ausmessung der letzteren Linie die größere Mühe verwandt wurde.

b) Das Emissionsrohr. Benutzt wurde ein wassergekühltes Entladungsrohr aus Hartglas, das dauernd von feuchtem Wasserstoff von niedrigem Drucke durchströmt wurde. Aus dem dünn ausgeblasenen Ende einer vertikal stehenden Kapillare von 30 cm Länge und 7 mm innerer Weite tritt das Balmerspektrum in großer Intensität hervor und wird mittels Spiegel und Linse durch das horizontale Absorptionsrohr gesandt und auf den Spalt eines Hilgerspektrographen konstanter Ablenkung gesammelt.

Im Stufengitter sieht man leicht, daß H_α und H_β ganz verschwommene, breite Linien sind, deren Breite für H_α ungefähr das Dreifache und für H_β das Doppelte der normalen beträgt.

---

* Die Multiplettstruktur der H_α-Linie macht sich nur bei der Temperatur der flüssigen Luft bemerkbar.

Es bilden diese Linien also einen sehr geeigneten kontinuierlichen Hintergrund für die Absorptionslinien, wie auch aus den Photogrammen ersichtlich ist.

Die Linien sind noch nicht so breit, daß benachbarte Ordnungen einander überdecken.

Das Rohr wird mit 1000 Volt Gleichstrom betrieben, wobei die Stromstärke meist 2 Amp. beträgt. Der Gebrauch einer Glühkathode ist unbedingt notwendig und die kurze Lebensdauer derselben bildet oft eine große Schwierigkeit bei der Durchführung der Experimente.

Die Konstanz des Rohres ist erst nach einigen Stunden Betrieb erreicht und ist dann sehr befriedigend. Die Schwankungen sind nicht größer als 2 %.

c) Das Absorptionsrohr. Der wirksame Teil bestand aus einem horizontalen Rohr von 3 cm Durchmesser und 4 m Länge. Das Rohr hatte zwei Anoden, wovon sich eine am Ende und eine in 1 m Abstand im Seitenrohr befand, das nach der Kathode führte.

Aus Bomben wurde mittels einer geeigneten Anordnung von Kapillaren Wasserstoff mit 15 % Sauerstoffzusatz eingeführt. Diffusionspumpen und eine Motorpumpe erhielten das Vakuum in beiden Röhren. Das Gas strömte im Absorptionsrohr viel schneller als im Emissionsrohr. Der Druck im Emissionsrohr war viel höher als im Absorptionsrohr, betrug jedoch weniger als 1 mm (0,1 oder 0,2 mm).

Quecksilber wurde stets ausgefroren, Druck, Spannung und Stromstärke dauernd kontrolliert.

Der Druck war immer 0,005 mm, die Spannung am Rohr 950 Volt, die Stromstärke bei den letzten Versuchen 250 mA. Das Rohr (die Glühkathode) erträgt bis 1,5 Amp. und emittiert auch bei mäßigen Stromstärken ein reines Balmerspektrum; nur in der Nähe der Hilfsanode sieht die Entladung etwas weißlich aus.

Beide Enden des Rohres haben ebene, angeschmolzene Glasfenster.

Das Einsetzen der Entladung wird immer durch eine Hilfsentladung von einem Induktorium mit Außenelektrode eingeleitet.

d) Optische Versuchsanordnung. Zum Vergleich der Resultate, die man für H_α und H_β erhält, ist es unbedingt notwendig, die Linien unmittelbar nacheinander photographieren zu können. Dies läßt sich mühelos erreichen durch Anwendung eines Spektrographen konstanter Ablenkung als Vorzerleger.

Die Aufstellung soll erschütterungsfrei sein, was erst nach viel Probieren erreicht wurde. Das Auflösungsvermögen des Hilgerspektro-

graphen genügt dann reichlich, um falsches Licht auszuschließen. Die Einstellung war zuletzt so sicher, daß sie tagelang unverändert blieb.

Eine weitere Schwierigkeit bildet beim Stufengitter immer die Temperaturkonstanz. Durch die ziemlich große Wärmeentwicklung im Zimmer stellt sich nach einem halben Tag Betrieb, nachdem auch der stationäre Zustand in den Röhren völlig erreicht ist, eine ziemlich konstante Temperatur im Zimmer ein, die etwas oberhalb derjenigen der Umgebung liegt. Die kurzen Belichtungszeiten (5 Min. für H_α, 1 Min. für H_β) gestatteten unter diesen Umständen, mit dem Stufengitter ohne besondere Isolation gegen Temperaturänderung zu arbeiten.

Es war notwendig, zur Herstellung einiger Referenzlinien das Stufengitter zwischen einigen Aufnahmen aus seiner Stellung zu entfernen und so das direkte Bild des Spaltes mit einer halben Sekunde Belichtungszeit über das Beugungsbild zu exponieren.

Dies diente zum Vergleich der einzelnen Aufnahmen unter sich. Die Referenzmarken stören das Bild nicht sehr; überdies werden sie bei einigen Aufnahmen fortgelassen. Sie liefern gleichzeitig eine scharfe Kontrolle, ob vielleicht eine störende Temperaturänderung stattgefunden hat, da sonst bei identischen Aufnahmen nach Aufeinanderlegen der Photogramme die Marken einander nicht decken.

Die Konstanten des Stufengitters sind schon mehrfach an anderer Stelle angegeben worden*.

e) Photographisches Meßverfahren. Für die Aufnahmen der H_α-Linie wurden Ilford Special Rapid Panchromatic-Platten benutzt und für H_β Ilford Rapid Chromatic.

Die Platten wurden in üblicher Weise im Mollschen Photometer durchgemessen, und zwar geschah dies für H_β in drei verschiedenen Höhen zur besseren Eliminierung der Plattenfehler.

Zur Herstellung einer Absorptionskurve von H_β wurden 27 Photogramme benutzt. Sie wurden in achtfacher Vergrößerung übereinander auf Millimeterpapier projiziert und nachgezeichnet. Durch graphische und rechnerische Mittelung wurde daraus eine genaue Kurve erhalten.

Die Herstellung der Schwärzungsmarke geschah auf einfache Weise mittels Variation der Spaltbreite des Vorzerlegers und durch ein mattiertes Glühlämpchen zwischen Absorptionsrohr und Kollimator. Es wurden 14 Marken zur Herstellung der Schwärzungskurve verwendet.

Entwickelt wurde $6^1/_2$ Min. in Rodinal 1 : 15 bei 18°.

* l. c. S. 672.

III. Meßergebnisse.

Wie gesagt, erhält man für jede Linie eine Kurve, die den Absorptionskoeffizienten als Funktion der Frequenz darstellt. Es ergibt sich eine Dublettstruktur, die vollkommen ähnlich aussieht, wie eine Emissionskurve; so entstehen zwei teilweise übereinander gelagerte Absorptionskurven, deren Breite durch den Dopplereffekt bestimmt ist.

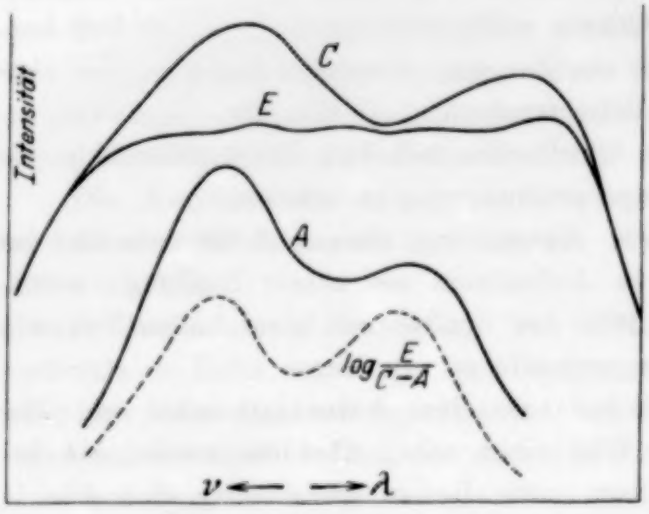


Fig. 1.

Wir geben hier nur die Resultate zweier Meßreihen wieder, wobei H_α und H_β unter gleichen Umständen und bei möglichst günstigen Stromstärken aufgenommen wurden.

Die theoretisch interessanten Größen sind das Verhältnis der Oberflächen der beiden Kurven und das Verhältnis der Maxima zueinander. Wir nennen das Verhältnis der Oberflächen von H_α zu H_β V und das Verhältnis der kurzwelligen Komponente zur langwelligen J_k/J_l.

Die Tabelle gibt die erhaltenen Werte.

Stromstärke mA	Druck mm	$\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_\alpha$	$\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_\beta$	V
250	0,005	0,86[5]	0,95	5,5[5]
220	0,005	1,07	1,16	4,9[5]

IV. Vergleich mit der Theorie.

a) Verhältnis der Totalabsorption von H_α zu H_β (V). Aus einfachen Betrachtungen ergibt sich, daß $\int k\,d\nu$, in absoluten Einheiten gegeben, die Größe $N_2 B h\nu/c$ mißt, worin N_2 die Zahl der Atome im Zustande $n = 2$ pro Volumeneinheit bedeutet, B die Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit, h die Plancksche Konstante und ν die Frequenz der betreffenden Spektrallinie.

Die Definition ergibt nämlich für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom aus dem Zustande $n = 2$ in den Zustand $n = 3$ übergeht, die

Formel $dW = B\varrho dt$ (ϱ die räumliche Energiedichte der Strahlung pro Einheit der Frequenz).

Eine dünne Schicht von der Dicke $d\varkappa$ und der Oberfläche O absorbiert hiernach pro Sekunde den Betrag

$$N_2 d\varkappa O . B_{23} \varrho h\nu.$$

Andererseits lautet die empirische Formel für die Absorption

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J d\nu k(\nu) d\varkappa O.$$

Darin bedeutet $Jd\nu$ die pro Sekunde auf die Einheit der Oberfläche auffallende Strahlungsenergie, deren Frequenz zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegt. Also $Jd\nu = \varrho c d\nu$.

Gleichsetzen der beiden Formeln gibt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu) d\nu = N_2 . \frac{B_{23} h\nu}{c}.$$

Wenn wir vorläufig die Niveaus mit den Hauptquantenzahlen 1, 2, 3 und 4 als einfach betrachten und dabei annehmen, die Besetzung der Teilniveaus entspreche den statistischen Gewichten, so ergibt sich aus der Theorie

$$\frac{\left\{\int k(\nu) d\nu\right\}_\alpha}{\left\{\int k(\nu) d\nu\right\}_\beta} = V = \frac{B_{23}}{B_{24}} \frac{\nu_\alpha}{\nu_\beta} = 5{,}37.$$

Dieser theoretische Wert steht mit dem experimentellen Wert $5{,}2^5$ in vorzüglicher Übereinstimmung.

Es haftet aber der ganzen Sache eine Unsicherheit zufolge der „negativen" Absorption (Ausstrahlung durch Einstrahlung) an.

Nach der Theorie bewirkt nämlich die Strahlung von der Frequenz ν_{23}, daß Atome im Zustande 3 Strahlung aussenden in der Richtung des einfallenden Bündels, wodurch die gemessene Absorption um einen gewissen Betrag verringert wird.

Zur Berechnung dieser Korrektion ist die Kenntnis der relativen Atomzahlen notwendig, die wir nur abschätzen können. Es ergibt sich aber, daß der wahrscheinlichste Wert dieser Korrektion 1,08 ist, in dem Sinne, daß die gemessene Absorption damit multipliziert werden muß, um den theoretischen Wert 5,37 zu erhalten.

Die Übereinstimmung bleibt damit ganz innerhalb der Fehlergrenze, die wir bei vorsichtiger Schätzung zu 20 % ansetzen dürfen.

Für die nachfolgende Berechnung wollen wir die Hauptniveaus wieder einfach betrachten.

Die vollständige Formel für die gemessene Absorption lautet

$$\int k\,d\nu = \frac{h\nu_{23}}{c}(N_2 B_{23} - N_3 B_{32}).$$

Wir nennen $\frac{N_3}{g_3} = n_3$ und $\frac{N_2}{g_2} = n_2$. Wegen der Beziehung

$$g_2 B_{23} = g_3 B_{32}$$

können wir schreiben

$$\int k\,d\nu = N_2 B_{23} \frac{h\nu_{23}}{c}\left(1 - \frac{N_3 B_{32}}{N_2 B_{23}}\right) = N_2 B_{23} \frac{h\nu_{23}}{c}\left(1 - \frac{n_3}{n_2}\right).$$

Es wird also V:

$$V = \frac{B_{23}\nu_{23}}{B_{24}\nu_{24}} \cdot \frac{1 - \frac{n_3}{n_2}}{1 - \frac{n_4}{n_2}} = 5{,}37 \cdot \frac{1 - \frac{n_3}{n_2}}{1 - \frac{n_4}{n_2}}.$$

Zu dem gemessenen Wert kommt also ein Korrektionsfaktor hinzu, den wir schreiben

$$\frac{1 - \frac{n_4}{n_3}\cdot\frac{n_3}{n_2}}{1 - \frac{n_3}{n_2}} = \frac{1 - ax}{1 - x}.$$

Man braucht jetzt nur a und x zu kennen. Für a liegt eine direkte Messung vor. Schrödinger gibt nämlich für das Intensitätsverhältnis H_α/H_β bei Gleichheit der Atomzahlen n_4 und n_3 die Zahl 2,18.

Wir haben unter Eliminierung der Absorption im Absorptionsrohr H_α/H_β zu 3,85 gemessen. Daraus folgt $n_4/n_3 = 0{,}57$.

Allerdings ist in dieser Rechnung die Hypothese enthalten, daß die Teilniveaus gemäß den statistischen Gewichten besetzt seien. Unsere Messungen zeigen, daß das eigentlich nicht der Fall ist. Das ändert aber an unserem Schluß wenig. Nimmt man nämlich z. B. an, die p-Niveaus seien ausschließlich besetzt und die anderen Niveaus nicht angeregt worden (also ein ganz extremer Fall), so kommt mit großer Annäherung dieselbe Zahl für a heraus.

Für x haben wir leider keine direkten Angaben. Eine Abschätzung können wir aber vornehmen, weil wir die Zahl n_2/n_1 kennen. Aus dem Druck 0,005 mm und unter der Annahme einer 50 %igen Dissoziation ergibt sich N_1 zu 10^{14}.

Aus der Relation

$$\int k\,d\nu = N_2 \frac{B h\nu}{c} = N_2 \frac{\lambda^3}{8\pi h} \cdot \frac{q_2}{q_3} A \cdot \frac{h\nu}{c} = N_2 \frac{\lambda^2 q_3 A}{8\pi g_2}$$

ergibt sich weiter, wenn man $g_3 A = 4 \cdot 10^8$ und $\int k\,d\nu = 5{,}7 \cdot 10^7$ (aus unseren Messungen) setzt, für N_2 die Zahl $0{,}33 \cdot 10^{10}$. Es ist also $\frac{n_1}{n_2} = \frac{g_2 N_1}{g_1 N_2} = 1{,}2 \cdot 10^5$.

Es ist nun leider nicht gestattet, wie es Agathe Carst und R. Ladenburg* machen, aus dieser Zahl eine effektive Temperatur herzuleiten, die für die Verteilung der Atome auf die höheren Zustände maßgebend ist. Aus den Intensitätsmessungen, die Bongers** nämlich in der Balmerserie gemacht hat, folgt mit Sicherheit, daß eine derartige Temperatur in einem Entladungsrohr nicht besteht.

Doch kann man, solange bessere Wege fehlen, beim Interpolieren des Wertes n_3/n_2 aus den Werten n_2/n_1 und n_4/n_3 mit diesem Temperaturbegriff rechnen.

Wir haben daher die Größe $\frac{\log \frac{n_k}{n_j}}{\nu_k - \nu_j}$, die mit $\frac{1}{T}$ äquivalent ist, für beide Fälle berechnet und die sich ergebenden Werte gemittelt. Diesen Mittelwert haben wir danach benutzt, um n_3/n_2 nach derselben Formel zu bestimmen.

Es ergibt sich dann x zu 0,13, woraus folgt:

$$\frac{1 - ax}{1 - x} = 1{,}08,$$

ein Wert, der wohl auf einige Prozente sicher sein dürfte.

b) Das Doppelverhältnis der Dublettkomponenten. Wenden wir uns nun den Verhältnissen in der Feinstruktur zu, so sehen wir, daß auch hier eine weitere Prüfung möglich ist. Wir haben bisher angenommen, die Besetzung der Teilniveaus sei den statistischen Gewichten gemäß.

In diesem Falle wird das Verhältnis der Besetzungen der Teilniveaus von $n = 2$ von der Theorie vorhergesagt, so daß

$$\frac{J_k}{J_l} = 0{,}80 \text{ für } H_\alpha \quad \text{und} \quad \frac{J_k}{J_l} = 0{,}91 \text{ für } H_\beta$$

(J_k = Höhe des Maximums der kurzwelligen Komponente).

---

* Agathe Carst und Rudolf Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

** J. A. Bongers, Diss. Utrecht 1927.

Wie wir nun aus den experimentellen Daten ersehen, ist diese Voraussetzung nur in erster Näherung erfüllt und wohl besser für die erste Meßreihe wie für die zweite.

Es hängt diese Besetzung erfahrungsgemäß stark von den Anregungsbedingungen ab, wie auch aus dem veränderlichen Verhältnis der Emissionskomponenten von H_α und H_β ersichtlich ist. (Bei H_α kommen Abweichungen bis zu 80 % vor.) Die Sache ist an sich interessant genug, um verfolgt zu werden; es soll aber erst geprüft werden, ob die theoretischen Daten sich der Erfahrung anschließen.

Wir haben nun in der Abweichung von J_k/J_l vom theoretischen Wert ein Mittel, um die relativen Atomzahlen für die Teilniveaus zu bestimmen. Und zwar soll dies für H_α und H_β dasselbe geben. Das ist eine zweite Prüfung der Theorie, wo die Anregung keine Rolle spielt.

Es soll also das Doppelverhältnis

$$\left\{\frac{\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_{\text{theor.}}}\right\}_\alpha : \left\{\frac{\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{J_k}{J_l}\right)_{\text{theor.}}}\right\}_\beta$$

gleich Eins sein.

Für die erste Messung kommt

$$\frac{0{,}86^5}{0{,}80} : \frac{0{,}95}{0{,}91} = 1{,}08 : 1{,}04 = 1{,}04$$

und für die zweite

$$\frac{1{,}07}{0{,}80} : \frac{1{,}16}{0{,}91} = 1{,}34 : 1{,}28 = 1{,}05.$$

Also auch hier ist die Übereinstimmung mit der Theorie befriedigend. Die kleinen Abweichungen dürften wohl auf Meßfehler bei H_β beruhen.

Es ist auch möglich, daß die Ausstrahlung durch Einstrahlung in diese Verhältnisse störend eingreift, was aber nicht leicht zu übersehen ist.

Utrecht, Juli 1928.

Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon.

Von **E. Hiedemann** in Köln.

(Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Von einer spektroskopischen Beobachtung ausgehend, wird der Einfluß des Zusatzes von Argon auf die Anregung der Spektren des Wasserstoffs diskutiert. Um die Wirkung des Argonzusatzes auf die Ionisations- und Wiedervereinigungsvorgänge zu erfassen, werden diese unter einer gewissen Fiktion betrachtet. Die Überlegungen sollen zeigen, daß man mit den jetzigen Kenntnissen zu einer einfachen und mit den Experimenten übereinstimmenden Deutung der Wirkung des Argonzusatzes auf die Spektren des Wasserstoffs gelangt.

Bei Beobachtung der Entladung in einem Außenelektrodenrohr, welches mit hochfrequenten Schwingungen betrieben wurde und sehr reinen Wasserstoff von 0,5 mm Druck Hg enthielt, durch ein gutes Wellenlängenspektroskop*, konnte man in ungefähr gleicher Intensität die drei ersten Balmerlinien und das Viellinienspektrum sehen, besonders stark traten die sogenannten Fulcherbanden hervor. Ließ man nun zu dem Wasserstoff Argon hinzu, so wurde das Balmerspektrum nur unwesentlich geschwächt, während das Viellinienspektrum völlig ausgelöscht wurde, allerdings konnte man die Fulcherbanden bei nicht allzu großem Argonzusatz noch beobachten, während der übrige Teil des Viellinienspektrums schon verschwunden war. Die Balmerlinien waren dagegen selbst bei sehr starken Zusätzen von Argon, sogar in einem Gemisch von Argon mit dem Partialdruck von 5,00 mm Hg und Wasserstoff mit einem Partialdruck von 0,5 mm Hg noch relativ wenig geschwächt.

Obwohl bei den genannten Drucken für die Lichtemission sicher Anregungs- und nicht Ionisationsprozesse in der Hauptsache maßgebend sein werden, sollen doch auch die Ionisationsprozesse in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, weil durch die Verwendung hochfrequenter elektrischer Schwingungen so hohe Momentangeschwindigkeiten der Elektronen vorkommen, daß die Häufigkeit der Ionisationsvorgänge wesentlich größer sein wird als bei anderen Anregungsarten, und daher erscheint eine Berücksichtigung auch dieser Vorgänge angebracht.

Einfluß des Argonzusatzes auf die Ionisationsprozesse und Wiedervereinigungsvorgänge. Um die Wirkung des Argon-

* Die experimentelle Anordnung ist hier nicht genauer beschrieben, weil demnächst ausführlich über diese berichtet werden wird.

zusatzes auf die Ionisationsprozesse und damit auf die durch Ionisation und Wiedervereinigung emittierten Spektren besonders klarzustellen, sollen zunächst die — in Wirklichkeit ja ausschlaggebenden — Anregungsprozesse nicht betrachtet werden; sie werden dafür später besonders diskutiert werden. Elektronenstoßversuche von Dorsch und Kallmann* unter Benutzung der Methode der positiven Ionenstrahlenanalyse in Gemischen von H_2, N_2 und A haben gezeigt, daß Argonzusatz die relative Intensität von H_2^+-Ionen und H_1^+-Ionen zugunsten der H_1^+-Ionen verändert. Dies würde also eine Begünstigung des Balmerspektrums und eine Schwächung des Viellinienspektrums erklären. Nicht aber erklärt ist damit die völlige Auslöschung des Viellinienspektrums und auch nicht, warum denn durch Argonzusatz die relative Intensität der H_1^+-Ionen steigt. Das Verschwinden des Viellinienspektrums zeigt nun an, daß die H_2^+-Ionen an der Wiedervereinigung und Emission durch den Argonzusatz verhindert werden. Dies ist nun auf zwei Arten möglich. Erstens können die H_2^+-Ionen ohne Ausstrahlung ihre Energie bei einem Zusammenstoß mit einem Argonatom abgeben in einem Prozeß: $H_2^+ + A = H_2 + A^+$. Untersuchungen von Harnwell** über die relativen Intensitäten in Gemischen von Edelgasen mit Stickstoff und Wasserstoff haben ihn zu dem Schluß geführt, daß gerade dieser Vorgang sehr häufig vorkomme. Dies werde befördert durch die geringe Differenz der Ionisierungsspannungen von Argon und Wasserstoff. Allerdings ist die Vorstellung Harnwells, daß hier einfach ein Elektronenübergang vom Argonatom zum Wasserstoffmolekülion vor sich gehe, nicht so unkompliziert aufzufassen. Der Prozeß: $A + H_2^+ = A^+ + H_2$ kann ja nur vor sich gehen, wenn die Energie, die das H_2^+-Ion enthält, größer ist als die Ionisierungsspannung von Argon.

Dies ist der Fall, weil die Spannung, die ein Elektron durchlaufen muß, um beim Zusammenstoß mit einem H_2-Molekül ein Molekülion zu bilden, größer ist als die Ionisierungsspannung von Argon nach den Untersuchungen von Dorsch und Kallmann*, Smyth*** und Hogness und Lunn****. Diese Spannung aber braucht nicht identisch zu sein mit der Ionisierungsspannung für das H_2-Molekül, sie ist es wahrscheinlich auch nicht. Eine Berechnung des Wasserstoffmolekülions gemäß der Wellenmechanik ist von Burrau gemacht worden, sie ergibt für die

---

* K. E. Dorsch und H. Kallmann, ZS. f. Phys. **44**, 565, 1927.
** G. P. Harnwell, Phys. Rev. **29**, 830, 1927.
*** H. D. Smyth, ebenda **20**, 452, 1925.
**** T. R. Hogness und E. G. Lunn, ebenda **26**, 44, 1925.

Energie, die nötig ist, um aus einem unangeregten H_2-Molekül ein H_2^+-Ion zu bilden, den Wert von 15,2 Volt. Daß die gemessene Ionisierungsspannung 16,0 Volt und mehr beträgt, deutet Burrau so, daß vielleicht bei der Ionisation durch Elektronenstoß nur Molekülionen gebildet werden, die schon in bezug auf die Kernschwingung mit ein oder zwei Schwingungsquanten angeregt sind. Unabhängig davon hat Witmer* aus der Untersuchung der ultravioletten Lyman-Banden den Wert von 15,2 Volt gefunden. Die Differenz seines aus den genannten optischen Daten ermittelten Wertes mit dem durch Elektronenstoßmethoden bestimmten Werte von 16,0 Volt erklärt er ebenso wie Burrau mit der Verknüpfung des Ionisationsvorganges mit der Anregung von Kernschwingungsenergie. Witmer geht aber weiter und erklärt diese Verknüpfung, indem er auf eine Überlegung von Franck** hinweist, daß, wenn ein Elektronenübergang eine beträchtliche Änderung im Trägheitsmoment eines Moleküls bewirkt, es dann im allgemeinen nicht möglich sein wird, ein Elektron von einem niedrigeren auf ein höheres Niveau zu heben, ohne ein gewisses Minimum an Kernschwingungsenergie anzuregen. Witmer macht es dann plausibel, daß dies gerade bei der Bildung des Wasserstoffmolekülions der Fall sei, da aus seinen Untersuchungen der Lyman-Banden schon eine sehr große Änderung des Trägheitsmomentes für die Anregung des Wasserstoffmoleküls folgt. Die bei Stoßprozessen gemessene Ionisierungsspannung von H_2 setzt sich also wahrscheinlich zusammen aus der wirklichen Ionisierungsspannung von H_2 und der zuzuführenden Kernschwingungsenergie. Der Prozeß $H_2^+ + A = H_2 + A^+$ geht also so vor sich, daß nicht nur die Ionisierungsenergie, sondern auch ein Teil der Kernschwingungsenergie vom H_2^+-Ion an das Argonatom abgegeben wird. Die jetzt wahrscheinlichste Ionisierungsenergie von H_2, nämlich 15,2 Volt, ist ja kleiner als die von Meissner*** optisch bestimmte Ionisierungsspannung 15,6 Volt des Argons und könnte also allein nicht die Energie zur Ionisation von A liefern. Wenn also hier der Austausch eines Elektrons stattfindet, so ist dies nach dem Vorhergehenden kein einfacher Vorgang. Der strahlungslose Übergang des Wasserstoffmolekülions in ein neutrales H_2-Molekül unter gleichzeitiger Ionisation von Argon ist eine Möglichkeit, die bewirkt, daß ein H_2^+-Ion nicht zur Wiedervereinigung und zur Emission kommt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß ein H_2^+-Ion vor der Wiedervereinigung dissoziiert, und zwar müßte dieser

* E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. **12**, 238, 1926.
** J. Franck, Trans. Farad. Soc. 1925.
*** K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1926.

Zerfall auch wieder durch Argonzusatz befördert werden. Daß die H_2^+-Ionen leicht zerfallen, geht aus den Arbeiten von Smyth, Hogness und Lunn, sowie Dorsch und Kallmann (l. c.) hervor. Für diesen Zerfall gibt es nun zwei Möglichkeiten, erstens den Zerfall durch Reaktion mit einem neutralen H_2-Molekül nach der Form: $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H_1$. Diese Zerfallsmöglichkeit wird nun durch Argonzusatz vermindert, da die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes von H_2^+-Ionen mit neutralen H_2-Molekülen mit steigendem Argonzusatz wegen der Verringerung der Lebensdauer des H_2^+-Ions abnehmen muß. Es wird ja mit wachsendem Argonzusatz die Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen H_2^+-Ionen und Argonatomen und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Prozesses $H_2^+ + A = H_2 + A^+$ größer. Viele H_2^+-Ionen, die ohne Argonzusatz mit H_2-Molekülen zusammengestoßen wären, sind nun bei einem Zusammenstoß durch Abgabe von Ionisierungsenergie an Argonatome wieder neutrale Moleküle geworden. Die andere Zerfallsmöglichkeit besteht darin, daß die H_2^+-Ionen zerfallen nach der Form $H_2^+ \rightarrow H_1^+ + H_1$. Dieser Vorgang soll aber nun nach Dorsch und Kallmann nicht spontan vor sich gehen, sondern erst dann, wenn die H_2^+-Ionen weitere Energie zugeführt bekommen haben. Nun können zwar die H_2^+-Ionen durch die Feldbeschleunigung größere Energie leicht aufnehmen, doch kann diese kinetische Energie der Translationsbewegung natürlich nicht ohne weiteres zum Zerfall führen. Stößt dagegen ein solches H_2^+-Ion mit einem Argonatom zusammen, so kann die Translationsenergie des H_2^+-Ions in Kernschwingungsenergie des H_2^+-Ions umgesetzt werden, dann aber kann das H_2^+-Ion dissoziieren. Wie auch der Prozeß beim Zusammenstoß eines H_2^+-Ions mit einem Argonatom verläuft, ob nun Ionisation von Argon oder Dissoziation des H_2^+-Ions, immer wird das H_2^+-Ion an der Wiedervereinigung gehindert. Der Argonzusatz muß also eine Schwächung des Viellinienspektrums bewirken. Zu den obigen Gründen kommt noch hinzu, daß bei steigendem Druck (steigendem Zusatz von Argon) die Ionisierung des Argons als Gas mit der — für Stoßprozesse! — niedrigeren Ionisierungsspannung vor der des Wasserstoffs bevorzugt wird*. Man kann also mit der Wirkung des Argonzusatzes auf die Ionisationsprozesse die Auslöschung des Viellinienspektrums sehr gut erklären. Daß dagegen die Balmerlinien nur minimal geschwächt werden und selbst bei sehr hohen Argonzusätzen noch deutlich vorhanden sind, erklärt sich folgendermaßen. Es muß zwar mit steigendem Druck der Dissoziationsprozeß

* J. Franck, ZS. f. Phys. **1**, 2, 1920.

des Wasserstoffmolekülions beim Zusammenstoß mit einem Argonatom sehr rasch zurücktreten hinter den Zusammenstößen, die eine Ionisation des Argonatoms bewirken. Mit steigendem Druck wird ja die Energie, die ein H_2^+-Ion vor dem Zusammenstoß mit einem Argonatom aufnehmen kann, immer kleiner, und damit verringert sich dann die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation, und es vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Energieabgabe an das Argonatom. Das heißt aber, daß dieser Prozeß, der zur Produktion von Wasserstoffatomen oder Wasserstoffatomionen führt, sehr rasch mit steigendem Argonzusatz unwahrscheinlicher wird. Dies würde dann mit steigendem Argonzusatz eine immer schnellere Schwächung der Balmerlinien bewirken. Wesentlich stärker aber würde eine andere Wirkung des Argonzusatzes sein, welche eine Verlängerung der Lebensdauer der Wasserstoffatome hervorbringt. Es werden durch die Erhöhung des Druckes viel weniger einmal gebildete Wasserstoffatome an die Wand diffundieren und dort nach Bildung einer atomaren Schicht mit auftreffenden Wasserstoffatomen rekombinieren. Zwar wird auch die Häufigkeit des Dreierstoßes im Gasraum eine größere, da nun die Häufigkeit eines Zusammenstoßes von zwei H-Atomen mit einem anderen Atom (sei es Wasserstoff, sei es Argon) durch die Druckerhöhung vergrößert wird. Der Rekombinationseffekt an den — nicht vergifteten — Wänden ist aber nach den Versuchen von Wood* und Bonhoeffer** wesentlich stärker als die Rekombination durch Dreierstoß, so daß die Druckerhöhung durch Verringerung der Diffusion zur Wand hin die Lebensdauer der H-Atome in viel stärkerem Maße vergrößert, als sie durch Vermehrung der Dreierstöße die Lebensdauer verringert. Insgesamt würde also der Argonzusatz eine Vergrößerung der Lebensdauer der H-Atome bewirken. Hinzu kommt dann noch, daß einmal gebildete H-Atome nun wegen ihrer geringeren Ionisierungsspannung leichter ionisiert werden als die Argonatome. Man kann also das spektroskopische Ergebnis auch dann deuten, wenn man alle Anregungsvorgänge vernachlässigt und die Fiktion aufstellt, als gäbe es nur Ionisations- und Wiedervereinigungsvorgänge. Diese Fiktion ist nur deshalb gemacht worden, um auch die ganz seltenen Ionisationsvorgänge mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. In Wirklichkeit sind aber gerade diese Wiedervereinigungsprozesse die ganz seltenen, während die Anregungsvorgänge die maßgebenden sind. Selbst bei dem Ausgangsdruck waren

* R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922; ebenda **42**, 729, 1921; Proc. Roy. Soc. **97**.

** K. F. Bonhoeffer, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 201, 1927.

die freien Weglängen noch so klein, daß bei den Versuchsbedingungen Elektronen nur in Ausnahmefällen die zur Ionisation notwendige Geschwindigkeit erreichen konnten, weil sie schon vorher bei Zusammenstößen ihre Energie als Anregungsenergie abgeben mußten. Es soll daher nun auf die ausschlaggebenden Anregungsvorgänge eingegangen werden.

Die Anregungsvorgänge und der Argonzusatz. Der Argonzusatz wird ganz allgemein die Geschwindigkeit der auf die Wasserstoffmoleküle stoßenden Elektronen so beeinflussen, daß niedrigere Anregungsstufen bevorzugt werden (siehe z. B. J. Franck, l. c.). Daher verschwindet der kurzwelligere Teil des Viellinienspektrums auch schneller als das Fulcherspektrum, weil nach den Untersuchungen von Merton und Barratt*, Hughes und Lowe** sowie Gehrcke und Lau*** die Fulcherbanden bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten angeregt werden. Eine noch kleinere Anregungsspannung aber ist zur Anregung des Kontinuums nötig nach den Arbeiten von Horton und Davies****, Gehrcke und Lau †, sowie eigenen noch unveröffentlichten Versuchen. Die Emission des Kontinuums geschieht nun nach den Versuchen von Blackett und Franck††, wenn ein angeregtes Molekül in einem Elementarakt dissoziiert und ausstrahlt. Da dieser Zerfall unter gleichzeitiger Emission des Kontinuums offenbar schon von der niedrigsten Anregungsstufe des Wasserstoffmoleküls aus erfolgen kann, sollte dieser Prozeß durch Argonzusatz besonders gefördert werden. Scheinbar im Widerspruch dazu steht die Auslöschung des Kontinuums durch Argonzusatz, die von Oldenberg††† und auch jetzt wieder bei eigenen Versuchen festgestellt wurde. Diese Auslöschung des Kontinuums ist aber leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß — wie weiter unten ausgeführt — die Konzentration des atomaren Wasserstoffs durch den Argonzusatz gefördert, der molekulare Wasserstoff aber infolge der vielen Stöße zweiter Art nur eine sehr kleine Konzentration haben wird. Wenn aber nur wenig Wasserstoffmoleküle vorhanden sind, so ist auch nicht zu erwarten, daß das Kontinuum, das ja von einem angeregten Molekül ausgeht, auftritt.

Es sei daher jetzt auf diesen Zerfall eines angeregten Moleküls durch Stöße zweiter Art näher eingegangen. In einer Arbeit von

---

* T. R. Merton und T. Barratt, Phil. Trans. (A) **222**, 369, 1922.
** A. Cl. Hughes und P. Lowe, Phys. Rev. **21**, 292, 1923.
*** E. Gehrcke und E. Lau, Berl. Ber. 1923, S. 243.
**** F. Horton und A. C. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923.
† E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.
†† P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925.
††† W. Oldenberg, ebenda **41**, 1, 1927.

v. Keussler* sind schon Überlegungen angestellt, daß die angeregten H_2'-Moleküle durch Störung in angeregte H_1'-Atome und neutrale H_1-Atome zerfallen könnten. Es wird dann darauf hingewiesen, daß diese Störungen durch Zusammenstoß mit Heliumatomen eintreten könnten, und es gelingt damit eine schöne Deutung der Versuche von Merton und Nicholson**, die das starke Auftreten der Balmerlinien in einem Gemisch von Helium, mit einem Druck von 40 mm Hg und nur so viel Wasserstoff, als die Elektroden abgaben, beobachtet haben. v. Keussler weist dann darauf hin, daß man wahrscheinlich niemals dem Molekül genau die Energie zuführen könne, die mit der Arbeit, die zum Zerfall des Moleküls und Versetzung des Atoms in einen höheren Quantenzustand aufzuwenden ist, gerade übereinstimmt. Es sei also meistens ein Überschuß an Energie vorhanden, der dann beim Zerfall des Moleküls in Translationsenergie umgesetzt werden könne. Daraus würde sich dann ein abnorm großer Dopplereffekt für die so aus dem angeregten Molekül entstandenen angeregten Atome ergeben. Dieser abnorm große Dopplereffekt würde dann die Verwaschenheit des Linienspektrums erklären, die man bei Entladungen in ganz reinem Wasserstoff bei Drucken von einigen Zehntel Millimetern beobachtet. Es gelingt dann auch eine Erklärung des von Merton*** beobachteten Schmalwerdens der Balmerlinien bei Heliumzusatz. v. Keussler berichtet dann über Versuche, die beweisen sollen, daß dieser Zerfall der angeregten H_2'-Moleküle stattfinde und durch Heliumzusatz begünstigt werde. Heute können allerdings diese Versuche nicht mehr als eindeutig angesehen werden. v. Keussler ging von der Annahme aus, die damals durch die Berechnungen von Pauli**** und Niessen† gut begründet schien, daß die Ionisierungsstufe eines H_2-Moleküls bei 23,7 Volt liege. Darum erörterte v. Keussler gar nicht die Möglichkeit, daß es sich bei seinen Versuchen, die erst oberhalb von 16 Volt zur Anregung von Balmerlinien führten, um Wasserstoffmolekülionen und deren Zerfall handeln könne. Es lassen sich seine Versuche — nachdem man weiß, daß bei etwa 16 Volt H_2^+-Ionen gebildet werden — ebensogut damit deuten, daß es sich bei seinen Versuchen um die Bildung von Wasserstoffmolekülionen und deren Zerfall handelt. Die Verwaschenheit der Balmerlinien läßt sich dann in gleicher Weise mit einem abnorm

---

* V. v. Keussler, ZS. f. Phys. **14**, 19, 1923.
** T. R. Merton und J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. **96**, 112, 1920.
*** T. R. Merton, ebenda **97**, 307, 1920.
**** W. Pauli jr., Ann. d. Phys. **68**, 117, 1922.
† K. F. Niessen, Physica **2**, 345, 1922.

großen Dopplereffekt erklären, der durch die Umsetzung eines Energieüberschusses in Translationsenergie bewirkt wird. Dieser Überschuß könnte hier in einer sehr wahrscheinlichen Weise entstehen. Das H_2^+-Ion würde ja im elektrischen Felde bis zu einem Zusammenstoß Beschleunigung erfahren und dadurch Energie ansammeln. Sobald diese Translationsenergie größer wäre als die noch für den Dissoziationsprozeß aufzunehmende Energie, kann das H_2^+-Ion beim Zusammenstoß zerfallen (siehe auch die oben angestellten Überlegungen). Es wird nun das H_2^+-Ion beim Zusammenstoß durchaus nicht gerade diese noch nötige Energie aufgenommen haben, sondern größere Energiebeträge, deren Größe lediglich durch die Größe des Feldes und die freie Weglänge bedingt sind. Hier ist also bei niedrigen Drucken und entsprechenden Feldstärken ein Überschuß an Energie bestimmt zu erwarten. Bei den Versuchen von Merton mit dem hohen Partialdruck des Heliums waren nun die freien Weglängen so klein, daß ein H_2^+-Ion, sobald es die nötige Translationsenergie aufgenommen hatte, auch wirklich mit einem Heliumatom zusammenstoßen mußte. Dann aber war kein Energieüberschuß mehr da und damit auch kein abnorm großer Dopplereffekt. Es mußten also dann die Balmerlinien wieder schmal werden. Es lassen sich also die Keusslerschen Überlegungen unmittelbar auf die H_2^+-Ionen und deren Zerfall übertragen. Übrigens dürften die Ionisationsprozesse gerade bei den Versuchen von Merton und Nicholson wegen des minimalen Partialdruckes des Wasserstoffs und der sehr hohen Anregungsstufe des Heliums, die auch bei den verwendeten hohen Drucken noch trotz vieler elastischer Stöße recht hohe Elektronengeschwindigkeiten zulassen sollte, eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Wenn nun also auch die Versuche von v. Keussler nicht eindeutig sind und nicht zwingend die Realität der Bildung von angeregten und freien Atomen aus angeregten H_2^+-Molekülen beweisen, so ist dieser Prozeß doch nach allen bisherigen Erfahrungen ein sehr wahrscheinlicher. Bei steigendem Argonzusatz würden dann die Zusammenstöße mit Argonatomen und damit die Dissoziation des angeregten Moleküls durch Stöße zweiter Art wesentlich vermehrt. Sind aber erst einmal freie oder angeregte Atome gebildet, so müßte deren an sich schon große Lebensdauer auch durch den Zusatz von Argon vergrößert werden, weil dadurch zwar die Wahrscheinlichkeit des Dreierstoßes vermehrt, aber der viel wichtigere Rekombinationsprozeß an den Wänden vermindert wird (siehe oben). Es können dann die freien H-Atome direkt angeregt werden und das Balmerspektrum emittieren. Die Anregung dieser freien H-Atome ist aber nun bevorzugt

vor den Argonatomen wegen der niedrigeren Anregungsspannung für die H-Atome. Damit erklärt sich dann die relativ große Intensität der Balmerlinien bei sehr großem Argonzusatz. Faßt man nun noch einmal die Wirkung des Argonzusatzes auf die Anregungsvorgänge zusammen, so ergibt sich: Mit steigendem Argonzusatz werden niedrigere Anregungsstufen bevorzugt, daher Verschwinden des kurzwelligeren Teiles des Vielliniespektrums vor dem Fulcherspektrum. Relativ große Lebensdauer und starke Anregung einmal gebildeter Wasserstoffatome, daher relativ starkes Balmerspektrum. Vergrößerung der Häufigkeit der Bildung von Wasserstoffatomen durch Stöße zweiter Art, wodurch gleichzeitig das Vielliniespektrum geschwächt wird.

Diese Diskussion des Einflusses des Argonzusatzes auf die wahrscheinlichen Ionisations- und Anregungsvorgänge führt also zu Schlüssen, die mit dem experimentellen Tatbestand übereinstimmen. Zu einer vollen Erfassung der wirklichen Vorgänge würde aber noch die Berücksichtigung der Strahlungsvorgänge, der Stöße der positiven Ionen und der Mehrfachstöße gehören, was aber wohl jetzt noch nicht möglich ist.

Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen G. m. b. H. in Höllriegelskreuth bei München danke ich für die Überlassung des Argons.

Besonderen Dank schulde ich der Helmholtzgesellschaft für die Beschaffung des Wellenlängenspektroskops.

Köln, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1928.

Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs.

Von **E. Hiedemann** in Köln.

(Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Aus einer eingehenden Diskussion des Beobachtungsmaterials sowie aus eigenen beschriebenen Versuchen wird der Schluß gezogen, daß das Fulcherspektrum dem H_2-Molekül und nicht dem H_3-Molekül zugehört, ferner daß das Wasserstoffkontinuum nicht beim Zerfall des H_2^+-Ions (Herzberg), sondern des angeregten Wasserstoffmoleküls (Franck und Blackett) ausgestrahlt wird.

Es ist bekannt, daß der Teil des Viellinienspektrums, der zwischen H_α und H_β liegt, die sogenannten Fulcherbanden, sich gegenüber Änderungen der Anregungsbedingungen anders verhält als der übrige Teil des Viellinienspektrums. Schon Fulcher* fand, daß die nach ihm benannten Banden bei schwacher Anregung stark, bei starker Anregung schwach gegenüber dem kurzwelligeren Teil des sichtbaren Viellinienspektrums auftraten. In Übereinstimmung damit fanden Merton und Barratt**, Hughes und Lowe***, sowie Gehrke und Lau**** das Anregungsmaximum für die Fulcherbanden bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten, als für die übrigen Viellinien. Man sollte daher erwarten, daß die relative Intensität von Fulcherspektrum und übrigem Viellinienspektrum sich mit wachsendem Drucke (Begünstigung kleinerer Elektronengeschwindigkeiten) zugunsten des Fulcherspektrums, bei abnehmendem Drucke zugunsten des übrigen Teiles des Viellinienspektrums verändern sollte. Diese Druckabhängigkeit wird in der Tat beobachtet von Smith und Brasefield† und vor allem von Herzberg††. Scheinbar im Widerspruch dazu stehen die Beobachtungen von Merton††† sowie Merton und Barratt (l. c.), welche bei niedrigem Drucke die Fulcherlinien besonders stark finden. Sie sagen aber nichts darüber aus, ob die relative Intensität von Fulcher- und übrigem Viellinienspektrum sich bei Druckerniedrigung zugunsten der Fulcherbanden ändert. Sie haben nämlich die Intensität jeder Linie in Abhängigkeit von Druck untersucht, und sie haben dabei

* G. S. Fulcher, Phys. ZS. **13**, 1137, 1912.
** T. R. Merton und T. Barratt, Phil. Trans. (A) **222**, 369, 1922.
*** A. Ll. Hughes und P. Lowe, Phys. Rev. **21**, 292, 1923.
**** E. Gehrcke und E. Lau, Berl. Ber. 1923, S. 242.
† H. D. Smith und B. J. Brasefield, Proc. Nat. Acad. **12**, 443, 1926
†† G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.
††† R. T. Merton, Proc. Roy. Soc. **96**, 382, 1920.

gefunden, daß die meisten Fulcherlinien sich bei niedrigem Drucke stärker zeigen als bei hohem. Sie haben nicht etwa festgestellt, daß die Fulcherlinien sich bei Druckerniedrigung in größerem Maße verstärken als die Viellinien. Hierauf aber kommt es allein an und nicht auf die Änderung der absoluten Intensität mit dem Drucke. Man kann daher nicht aus diesen Untersuchungen von Merton und Barratt, sowie Merton folgern, daß sie im Widerspruch mit der aus Verschiedenheit der Anregungsmaxima zu erwartenden Druckabhängigkeit stehen.

Die Beobachtungen über die Anregungsbedingungen der Fulcherbanden und die erläuterte Druckabhängigkeit lassen sich zwanglos damit erklären, daß die Fulcherbanden zu einer niedrigeren Anregungsstufe gehören als die übrigen Viellinien. Die Druckabhängigkeit selbst ist allerdings auch im Einklang mit der von Smith und Brasefield aufgestellten Hypothese, daß das H_3-Molekül der Träger der Fulcherbanden sei. Sie stellten diese Hypothese auf, weil sie bei einer Untersuchung mittels der Ionenstrahlanalyse bei Druckerhöhung von 0,0055 mm auf 0,14 mm Hg ein außerordentlich großes Wachsen des Quotienten H_3^+/H_2^+ und gleichzeitig bei spektroskopischer Beobachtung bei einem Drucke von 0,14 mm eine viel größere Intensität des Fulcherspektrums relativ zum Viellinienspektrum fanden als bei niedrigeren Drucken. Sie schlossen daraus, daß dieselben Bedingungen, welche die Produktion von H_3^+-Ionen begünstigen, auch die Anregung der Fulcherbanden begünstigen. Von Compton darauf aufmerksam gemacht, daß diese Parallelität eine zufällige sein könne, und daß die Druckabhängigkeit des Fulcherspektrums von der Änderung der Elektronengeschwindigkeit durch die Druckänderung abhängen könne, stellte dann Brasefield* neue Untersuchungen an und gelangte dann, besonders durch Benutzung der Resultate von Lowe**, der die Druckabhängigkeit der Intensität der Balmerlinien und einiger Viellinien in einem weiten Bereich von Elektronengeschwindigkeiten untersucht hat, zu dem Schlusse, daß die Fulcherbanden wohl doch dem H_2 zuzuordnen seien und daß sich die Druckabhängigkeit mit der Änderung der Elektronengeschwindigkeit erklären lasse. Dies stimmt ja auch überein mit dem Trägheitsmoment des Trägers der Fulcherbanden, das aus der Analyse des Fulcherspektrums z. B. von Curtis***, sowie Richardson und Tanaka**** berechnet wurde. Während Richardson

---

* C. J. Brasefield, Phys. Rev. **31**, 52, 1928.
** P. Lowe, Trans. Roy. Soc. Canada **20**, 217, 1926.
*** W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 570, 1925.
**** O. W. Richardson und T. Tanaka, ebenda **107**, 602, 1925.

und Tanaka in einer früheren Arbeit* es für möglich hielten, daß das berechnete Trägheitsmoment auf ein „massiveres" Molekül als H_2 schließen lasse, halten sie in der späteren Arbeit es doch für unnötig, ein H_3-Molekül als Träger des Fulcherspektrums anzunehmen. Es läßt sich also die Druckabhängigkeit des Fulcherspektrums zwanglos ganz ohne die Annahme, daß es dem H_3-Molekül zuzuschreiben sei, erklären. Außerdem sprechen die Ergebnisse der Bandenanalyse stark für die Zuordnung des Fulcherspektrums zum H_2-Molekül. Trotzdem glaubt Herzberg (l. c.), daß das Fulcherspektrum von dem H_3-Molekül emittiert werde. Zweck der vorliegenden Untersuchungen war, diese Hypothese auf ihre Notwendigkeit, bzw. ihre Haltbarkeit zu prüfen. Dazu muß zunächst näher auf die Argumente Herzbergs eingegangen werden. Herzberg beobachtet die oben beschriebene Druckabhängigkeit des Fulcherspektrums. Sie ist, wie gezeigt wurde, sowohl durch die verschiedenen Anregungsstufen, wie durch Zuordnung zum H_3-Molekül erklärbar. Nun beobachtet Herzberg ferner, daß die Anregungsbedingungen für das blaue kontinuierliche Wasserstoffspektrum die gleichen seien, wie für das Fulcherspektrum. Er stellt daraufhin eine neue Hypothese für das Zustandekommen des blauen Wasserstoffkontinuums auf. Nach Herzberg soll dieses Kontinuum beim Zerfall des H_2^+-Ions ausgesandt werden, wobei es sich möglicherweise um den Prozeß $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H$ handele. Jedenfalls soll der Vorgang des Zerfalls von H_2^+ unter Aussendung des Kontinuums nur bei Zusammenstößen mit H_2-Molekülen vor sich gehen. Dann wäre allerdings die Gleichheit der Anregungsbedingungen für Fulcherspektrum und Kontinuum sofort erklärt. Sind nun aber die Anregungsbedingungen für Kontinuum und Fulcherspektrum wirklich die gleichen? Zwar fanden Gehrcke und Lau (l. c.), daß das Kontinuum innerhalb ihrer Beobachtungsgenauigkeit dieselben Anregungsbedingungen wie die Fulcherbanden habe. Dagegen fanden Horton und Davies** eine andere, und zwar eine kleinere Anregungsspannung für das Kontinuum. Diese Untersuchungen werden die Verschiedenheit der Anregungsbedingungen für Fulcherspektrum und Kontinuum beweisen. Vorher muß aber noch ein anderes Argument Herzbergs betrachtet werden. Er beobachtet, daß die Fulcherbanden außer bei niedrigem Drucke immer rascher vom Rande der Röhre zur Mitte an Intensität als die übrigen Viellinien abfallen. Da das Anregungsmaximum der Fulcherbanden ja kleiner sei, als das der übrigen Viellinien, solle man gerade das Gegenteil

* O. W. Richardson und T. Tanaka, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 663, 1924.
** F. Horton und A. C. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923.

erwarten. Man könne dies Verhalten nur so erklären, daß die H_2^+-Ionen und mit ihnen die H_3-Moleküle infolge der kleinen Weglänge der H_2^+-Ionen nur am Rande auftreten. Dann wäre in der Mitte keine optische Anregung der Fulcherbanden im Gegensatz zu den übrigen Viellinien möglich. Die Behauptung, daß in der Mitte der Röhre wegen der kleinen Weglänge der H_2^+-Ionen diese nicht auftreten, enthält einige zu prüfende Voraussetzungen. Es dürften also in der Mitte keine H_2^+-Ionen gebildet werden. Dies ist dann nicht möglich, wenn die Konzentration des molekularen Wasserstoffs sehr klein, und die des atomaren Wassersoffs sehr groß ist. Dies dürfte bei den Herzbergschen Versuchen realisiert sein. Es soll aber bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß nicht etwa deswegen keine H_2^+-Ionen gebildet werden können, weil die Anregung in der Mitte der Röhre zu schwach sei. Es liegen die Anregungsverhältnisse nicht so einfach, daß in der Mitte der Röhre nur schwache und nur am Rande starke Anregung herrscht. Es können vielmehr auch Elektronen recht großer Geschwindigkeit in die Mitte der Röhre gelangen, worauf Mierdel* hinweist. Ferner sollen H_2^+-Ionen nicht vom Rande zur Mitte gelangen können wegen ihrer sehr kleinen Weglänge (bis zum Zerfall), die 15mal kleiner sei als die gaskinetische. Diese Behauptung von Smyth** sowie Hogness und Lunn*** kann man aber nicht kritiklos hinnehmen. Zwar mögen wohl bei den Untersuchungen der genannten Forscher die H_2^+-Ionen auf einer so kleinen Weglänge zerfallen sein, doch lag dies an den verwendeten Versuchsbedingungen, insbesondere an den zur e/m-Bestimmung nötigen elektrischen Feldern, worauf Franck und Jordan**** hinweisen, und wo sie diese kleine Weglänge höchst unwahrscheinlich erscheinen lassen. Ob die H_2^+-Ionen, die aus der Translationsenergie noch aufzunehmende Beschleunigung von etwa 2 Volt in der Ringentladung aufnehmen können, ist nach den Berechnungen von Mierdel über die geringe Schwingungsamplitude der Ionen in der Ringentladung recht zweifelhaft. Dann aber müßte die Lebensdauer der H_2^+-Ionen in der Ringentladung relativ groß sein, so daß sie also wohl in die Mitte der Röhre gelangen können. Die Behauptung, daß nur am Rande die H_2^+-Ionen aufträten, ist also mit Vorsicht aufzunehmen. Daß die Fulcherlinien trotz schwacher Anregungs-

---

* G. Mierdel, Ann. d. Phys. **85**, 612, 1928.

** H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925.

*** T. R. Hogness und E. G. Lunn, ebenda **26**, 44, 1925.

**** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, J. Springer, 1926, S. 264—265.

spannung rascher vom Rande der Röhre zur Mitte auffallen, spricht auch nicht eindeutig für die Zuschreibung der Fulcherlinien zum H_3-Molekül. Nehmen wir einmal an, daß die Fulcherbanden dem H_2-Molekül zugehören, so würde die Herzbergsche Beobachtung bedeuten, daß in der Mitte der Röhre das Spektrum höherer Anregungsstufe — nämlich die übrigen Viellinien — vor denen schwächerer Anregung bevorzugt werden. Läßt sich das erklären? Man bedenke, daß die Konzentration des atomaren Wasserstoffs in der Mitte so hoch ist, daß die dort befindlichen H_2-Moleküle oder H_2^+-Ionen entweder dort durch Rekombination gebildet oder aber vom Rande nach der Mitte diffundiert sind. Von den hinzudiffundierten neutralen Molekülen sollte das Fulcherspektrum, wegen der Schwäche der Anregung, stärker emittiert werden als das Viellinienspektrum. Doch die Zahl dieser Moleküle dürfte nicht groß genug sein, um entscheidenden Einfluß zu haben. Von den von außen gekommenen H_2^+-Ionen sollte das Fulcherspektrum ebenso stark wie das übrige Viellinienspektrum emittiert werden. Das von Herzberg beobachtete spektroskopische Verhalten müßte dann mit den in der Mitte der Röhre durch Rekombination wieder reproduzierten Molekülen zu erklären sein. Aber auch diese sollten wegen der schwachen Anregung in der Mitte stärker das Fulcherspektrum aussenden als die übrigen Viellinien. Es ergibt sich so eine Deutung der von Herzberg beobachteten Intensitätsverhältnisse bei niedrigem Drucke. Dagegen ist dies von Herzberg gefundene schnellere Abklingen des Fulcherspektrums bei höherem Drucke nicht ohne weiteres zu erklären, wenn man nicht Hypothesen aufstellen will, die zwar plausibel sind — man könnte die Beobachtung in Zusammenhang zu bringen versuchen mit der Temperaturempfindlichkeit des Fulcherspektrums und dem Temperaturunterschied zwischen Mitte und Rand der Röhre, bei den Versuchen von Herzberg infolge der Kühlung der Wand mit flüssiger Luft —, die sich aber nicht klar durchblicken lassen, oder für die keine anderen wichtigen Begründungen vorliegen. Aber angesichts der Unklarheit der Anregungsverhältnisse in der Ringentladung erscheint die Herzbergsche Beobachtung nicht so schwerwiegend, daß sie besondere Hypothesen zu ihrer Deutung fordert. Die Beobachtung läßt sich wohl mit der Herzbergschen Annahme leicht erklären, aber sie zwingt nicht zu dieser Annahme.

Die obige Diskussion sollte zeigen, daß man die Hypothese der Zuschreibung des Fulcherspektrums zum H_3-Molekül — das bei dem Prozeß: $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H_1$, wobei das Kontinuum ausgesandt werde, entstehe — nicht annehmen muß. Sie hat nicht gezeigt, daß man sie

nicht annehmen kann. Es wurde nun versucht, diesen Nachweis — also die direkte Widerlegung der obigen Hypothese — experimentell zu führen. Zu den Untersuchungen wurden Entladungsröhren aus gewöhnlichem Glas und Hartglas verschiedener Rohrweite mit Außenelektroden sowie eine Röhre mit verschiebbaren Innenelektroden aus Aluminium, ferner ein Innenelektrodenrohr mit Tantalelektroden benutzt. Die Versuchsanordnung — hochfrequente röhrenerzeugte Schwingungen — war im wesentlichen dieselbe, wie die in einer anderen Arbeit* benutzte. Nun wurde bei den vorliegenden Untersuchungen selbstverständlich flüssige Luft statt Kohlensäureschnee + Aceton zur Kühlung der Quecksilberfallen benutzt. Die Anwendung der Hochfrequenzglimmentladung mit zwei Elektroden hat den Vorteil vor der Ringentladung, daß die Stellen verschieden starker Anregung, nämlich positive Säule und negatives Glimmlicht (die Feldstärken konnten bequem so variiert werden, daß sie sich wie 1 : 10 verhielten), scharf voneinander getrennt sind, daß aber die Wandwirkungen für beide Teile gleich groß sind. Die Entladungsröhre wurde in der üblichen Weise auf den Spalt eines Spektralapparates abgebildet, so daß man die Stellen verschieden starker Anregung direkt übereinander beobachten und vergleichen konnte. Als Spektralapparate fanden ein großes Wellenlängenspektroskop (das Fernrohr konnte gegen eine Kamera ausgewechselt werden) der Firma Fuess sowie ein kleiner Quarzspektrograph der Firma Dr. C. Leiss Verwendung. Die beobachteten Effekte waren derart große, daß die subjektive Beobachtung in allen Fällen genügte. Es wurde der Druckbereich von 0,03 mm bis 9,0 mm untersucht. Es wurden die Resultate von Herzberg über die Druckabhängigkeit des Fulcherspektrums voll bestätigt. Die relative Intensität des Fulcherspektrums wuchs mit wachsendem Druck. Ebenso das blaue Kontinuum. Dagegen stieg die Intensität des Viellinienspektrums bei Verminderung des Druckes. Im Glimmlicht (starke Anregung) war der Quotient aus Intensität von Fulcherspektrum durch Intensität von übrigem Viellinienspektrum immer kleiner als in der positiven Säule. Da Druck und Wandeffekt, wie schon gesagt, in Säule und Glimmlicht gleich waren, nur die Elektrodengeschwindigkeiten waren verschieden, so dürfte dies allein schon beweisen, daß die Elektronengeschwindigkeit für die Verschiedenheit der Anregung von Fulcher- und Viellinienspektrum allein maßgebend ist. Durch Variation von Druck angelegter Spannung konnte man die relativen Intensitäten natürlich beeinflussen.

* E. Hiedemann, Ann d. Phys. **85**, 649, 1928.

Bei etwa 2 mm Druck wurde eine Entladung erzeugt, die im Glimmlicht starkes Fulcher-, Viellinien und Balmerspektrum ohne eine Andeutung des Kontinuums zeigte, während in der Säule schwaches Viellinien-, starkes Fulcher- und Balmerspektrum, sowie starkes Kontinuum zu beobachten war. Das starke Auftreten der Fulcherbanden ohne Kontinuum dürfte schon stark gegen die Herzbergsche Hypothese von der Entstehung des Kontinuums sprechen. Nachdem nun erreicht war, daß die Fulcherbanden auch ohne Kontinuum auftreten, wurde versucht, auch das Kontinuum ohne Fulcherbanden zu erhalten. Dies war durchaus nicht einfach. Während bei den obigen Versuchen nur Außenelektroden verwendet wurden, mußten hier Innenelektroden benutzt werden, um die Verschiedenheit des elektrischen Feldes in Glimmlicht und Säule möglichst klein wählen zu können, und um zweitens die angelegte Gesamtspannung möglichst niedrig nehmen zu können. Es gelang dann, die Bedingungen so zu wählen, daß in der positiven Säule nur das Kontinuum ohne eine Spur von Fulcherbanden oder Viellinien, wohl aber mit Balmerspektrum auftrat. Offenbar sind die Anregungsbedingungen von Fulcherspektrum und Kontinuum so wenig voneinander verschieden, daß es schwer wird, die Anregung so gleichmäßig zu gestalten, daß das Fulcherspektrum gerade nicht mehr auftritt. Im Glimmlicht trat dagegen kein Fulcherspektrum und kein Kontinuum, wohl aber das Viellinienspektrum mit Balmerspektrum auf. Erniedrigte man die Spannung nun etwas, so war im Glimmlicht, das dann rein rosa gefärbt war, nur das Fulcher- und Balmerspektrum zu beobachten, in der blauen Säule nur Kontinuum und Balmerlinien*. Aus diesen Beobachtungen dürfte man wohl den Schluß ziehen müssen, daß erstens die Anregungsbedingungen für Kontinuum und Fulcherspektrum verschieden sind, und daß die Anregungsspannung für

* Der Einfluß der verschiedenen Wasserstoffspektren auf die Farbe der geschichteten Säule legt den Schluß nahe, daß die Farbe der weiten roten Schichtung durch starke Intensität des Fulcherspektrums bedingt ist, die der blauen — unter Umständen wenigstens — durch das blaue Kontinuum. Bei früheren Untersuchungen über die Schichtpotentialdifferenzen (l. c.) waren für die rosa Schichtung Werte von der Größenordnung der Ionisierungsspannung des H_2-Moleküls und für die blaue von der Größenordnung des H-Atoms gefunden worden. Der aus den Resultaten naheliegende Schluß, daß es sich bei der einen Schichtung um molekularen, bei der anderen um atomaren Wasserstoff handele — Seeliger, ZS f. Phys. **15**, 27, 1923, stellte zuerst diese Hypothese auf —, wurde damals nicht gezogen, weil die Versuchsbedingungen nicht exakt genug waren. Es werden jetzt die Schichtpotentialmessungen unter einwandfreien Bedingungen und mit Verwendung einer exakten Methode zur Spannungsmessung (Röhrenvoltmeter) — die frühere scheint nicht unbedenklich — wiederholt werden bei gleichzeitiger spektroskopischer Untersuchung.

das Kontinuum offenbar etwas kleiner ist, als die für das Fulcherspektrum. Daß ferner das Kontinuum an Stellen ganz schwacher Anregung ohne das Viellinienspektrum auftritt, scheint mir entschieden gegen die Hypothese zu sprechen, daß die Emission des Kontinuums mit dem Zerfall des H_2^+-Ions verknüft sei. Denn wenn die Anregung zu schwach ist, um das Viellinienspektrum zu erzeugen und nicht einmal das Fulcherspektrum emittiert wird, dann sollte erst recht die Möglichkeit der Ionisation so klein sein, daß die Bildung von H_2^+-Ionen nicht oder wenigstens nicht in nennenswertem Maße vorkommt. Es sollte im Gegenteil das Kontinuum, statt in der Säule, im Glimmlicht stärker sein, weil dort die Möglichkeit der Bildung von H_2^+-Ionen viel größer ist. Es erscheint nun, nachdem durch die Versuche von Herzberg schon die Deutung von Schüler und Wolf* widerlegt ist und auch die Deutung von Herzberg sich nach obigem nicht halten läßt, keine andere Möglichkeit mehr übrig, die Emission des Kontinuums zu erklären, als die von Blackett und Franck** gegebene: Dissoziation und Emission in einem Elementarakt von der niedrigsten Anregungsstufe aus. Das Auftreten von Kontinuum und Balmerspektrum allein ohne Fulcher- und Viellinienspektrum könnte möglicherweise ein Beispiel gerade für diesen Prozeß sein.

Zusammenfassend ergibt sich: Die Verschiedenheit der Anregungsbedingungen für Fulcher- und Viellinienspektrum besteht darin, daß die Fulcherbanden von einer niedrigeren Anregungsstufe des H_2-Moleküls aus emittiert werden, als die übrigen Viellinien. Das Wasserstoffkontinuum entsteht nicht bei dem Zerfall des H_2^+-Ions, sondern in dem von Blackett und Franck beschriebenen Prozeß.

Der Helmholtz-Gesellschaft schulde ich Dank für die Beschaffung eines Wellenlängenspektroskopes und eines Quarzspektrographen.

Köln, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1928.

---

* H. Schüler und K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **33**, 42, 1925; **35**, 477, 1925.
** J. Franck und P. M. S. Blackett, ebenda **34**, 389, 1925.

Über das *K*-Röntgenabsorptionsspektrum von Kalium in verschiedenen Verbindungen*.

Von **Otto Stelling** in Lund.

(Eingegangen am 29. Juni 1928.)

Da es vom theoretischen Standpunkt wichtig ist, das *K*-Absorptionsspektrum eines positiven Ions in verschiedenen Verbindungen zu kennen, hat der Verfasser einige Untersuchungen von Kalium in einer ganzen Reihe verschiedener Salze durchgeführt, die die früheren Untersuchungen von Lindh vervollständigen. Es ist die Einwirkung der Größe der Anionen untersucht. Besonders interessant ist, daß in einigen Fällen das saure und das neutrale Salz von ein und derselben Säure verschiedene Werte für die Wellenlänge der Kaliumkante geben. Diese Erscheinung ist jedoch nicht allgemein.

Der Verfasser hat früher die verschiedenen Einwirkungen von Kationen auf die *K*-Röntgenabsorptionsspektren der Anionen Cl^- und $S^=$ mit der Variation des Ionenabstandes, des Gittertypus und der Elektronenkonfiguration der Kationen in Zusammenhang gebracht (Deformation der Anionen). Es ist zu erwarten, daß die Einwirkungen der Anionen auf die Kationen kleiner sind und in der entgegengesetzten Richtung wirken (vgl. die Refraktionsuntersuchungen von Fajans).

Es sind schon die *K*-Absorptionsspektren mehrerer positiver Elemente untersucht worden**, und zwar hat sich herausgestellt, daß die Verschiebungen bei diesen Elementen kleiner sind als bei den negativen. Es ist die Einwirkung einer Änderung von Valenz und in einigen Fällen auch der Natur der negativen Ionen nachgewiesen (vgl. besonders die Untersuchungen von Lindh).

Lindh hat im Jahre 1924 eine Untersuchung des Elementes Kalium und einiger Kaliumverbindungen veröffentlicht, worin er zeigt, daß das Element eine weichere Kante als die Verbindungen gibt, und daß man die untersuchten Verbindungen nach der Wellenlänge ihrer Kante in drei Gruppen (I bis III) einteilen kann. Seine Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

---

* VIII. Mitt. „Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und *K*-Röntgenabsorptionsspektra". VII. Mitt. vgl. ZS. f. Phys. 1928. Die Resultate dieser Untersuchung wurden schon dem III. Nord. Kemistmötet in Helsingfors, Juli 1926, vorgelegt. Vgl. auch die VI. Mitt.

** A. E. Lindh, Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik **18**, Nr. 14, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925; D. Coster, ebenda **25**, 83, 1924; K. Chamberlain, Phys. Rev. (2) **26**, 525, 1925; A. Lindsay und D. van Dyke, ebenda (2) **28**, 613, 1926; F. de Boer, Chem. Centralbl. 1927, I, 2881. Arch. Néerl. (3 A) **10**, 101, 1927; S. B. Hendrichs und R. W. G. Wyckoff, Journ. phys. chem. **31**, 703, 1927.

Lindh hebt als auffallend hervor, „daß in der zweiten Gruppe in zwei der untersuchten Verbindungen das Kaliumatom an Halogenatome gebunden ist. In der dritten Gruppe ist das Kaliumatom bei sämtlichen Verbindungen an Sauerstoffatome gebunden". Lindh bemerkt auch, daß es betreffs Kaliumcyanid sehr auffallend ist, daß die Kaliumkante dieser Verbindung weicher ist als diejenige der Verbindungen mit Kalium an Sauerstoff gebundenen (III. Gruppe), gerade wie er es bei Schwefel gefunden hat.

Tabelle 1.

Substanz	Wellenlänge in X-E.	Gruppe
Kalium	3431,0	
Kaliumcyanid	3429,3	I
Kaliumrhodanid . . .	3428,7	II
Kaliumjodid	3428,3	
Kaliumchlorid	3428,0	
Kaliumpersulfat . . .	3427,3	III
Kaliumsulfat	3426,7	
Kaliumperchlorat . . .	3426,3	

Um die Regelmäßigkeiten bei Kalium näher zu untersuchen, besonders um die Einwirkung der Größe der Anionen zu studieren, hat der Verfasser vor zwei Jahren die Absorptionsspektren einer ganzen Reihe Kaliumverbindungen gemessen, und zwar mit denselben experimentellen Anordnungen, die früher beschrieben und die identisch mit den von Lindh* benutzten sind. (Kristall: Kalkspat, Abstand: Kristall-Platte 121,0 mm, Referenzlinie Fe $K\beta_1$ II. Ordnung, $\lambda = 1752{,}7$ X-E. Die Platten sind im Photometer ausgemessen.) Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß unsere Messungen vergleichbar sind:

Tabelle 2.

Substanz	Wellenlänge nach	
	Lindh	Stelling
Kaliumchlorid	3428,0	3427,9
Kaliumjodid	3428,3	3427,7
Kaliumsulfat	3526,7	3426,3
Kaliumperchlorat . . .	3426,3	3426,8

Die Resultate der Untersuchungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, wo auch die Differenzen im Verhältnis zum freien Element ($\lambda = 3431{,}0$ X-E.) berechnet sind.

* l. c. Lindh mißt jedoch seine Platten im Komparator. Vgl. VII. Mitt.

Tabelle 3

Substanz	a *		Mittelwert von a	Wellenlänge	Differenz
Kaliumfluorid	3,79	3,78	3,79	3427,7	3,3
Kaliumbifluorid	3,89	3,88	3,88	3425,7	5,3
Kaliumchlorid	3,78	3,79	3,78	3427,9	3,1
Kaliumbromid	3,80	3,77	3,78	3427,9	3,1
Kaliumjodid	3,79	—	3,79	3427,7	3,3
Kaliumchlorat	3,80	3,82	3,81	3427,2	3,8
Kaliumbromat	3,80	—	3,80	3427,5	3,5
Kaliumjodat	3,81	—	3,81	3427,2	3,8
Kaliumperchlorat	3,83	—	3,83	3426,8	4,2
Kaliumperjodat	3,83	3,82	3,83	3426,8	4,2
Kaliumnitat	3,80	3,78	3,79	3427,7	3,3
Kaliumsulfat	3,85	3,84	3,85	3426,3	4,7
Kaliumbisulfat	3,85	3,83	3,84	3426,6	4,4
Kaliumchromsulfat	3,84	—	3,84	3426,6	4,4
Kaliumcarbonat	3,79	3,81	3,80	3427,5	3,5
Kaliumbicarbonat	3,85	3,86	3,85	3426,3	4,7
Kaliumphosphat tert.	3,81	3,82	3,81	3427,2	3,8
Kaliumphosphat sek.	3,79	—	3,79	3427,7	3,3
Kaliumphosphat prim.	3,78	—	3,78	3427,9	3,1
Kaliumchromat	3,80	3,79	3,79	3427,7	3,3
Kaliumbichromat **	3,82	3,79	3,80	3427,5	3,5
Kaliumferricyanid **	3,81	3,83	3,82	3427,0	4,0
Kaliumferrocyanid **	3,83	3,81	3,82	3427,0	4,0
Kaliumoctocyanomolybdäneat **	3,81	—	3,81	3427,2	3,8
Kaliumoctocyanowolframeat **	3,79	—	3,79	3427,7	3,3
Kaliumtartrat	3,79	3,81	3,80	3427,5	3,5
Kaliumbitartrat	3,89	—	3,89	3425,5	5,5

Aus diesen Untersuchungen geht erstens hervor, daß man die Verbindungen nicht in verschiedene Gruppen einteilen kann, sondern daß es alle Übergänge gibt. Die Kanten von Kaliumcyanid und Rhodanid (von Lindh gemessen), scheinen jedoch weicher als diejenige der übrigen Verbindungen zu sein.

Die Kanten des Fluorids, Chlorids, Bromids und Jodids stimmen miteinander überein***, was sehr auffallend ist, da die Unterschiede in den Ionenabständen beträchtlich sind. Die gefundenen Differenzen gehen aus der Tabelle hervor und werden hier nicht näher diskutiert, weil die Kristallstrukturen der Verbindungen im allgemeinen nicht bekannt sind. Hervorzuheben ist nur z. B., daß das Nitrat eine weichere Kante als das Perchlorat, das Carbonat eine weichere als das Sulfat gibt usw., gerade wie man aus den eingangs erwähnten Anschauungen erwarten könnte.

* a = Abstand, Kante — Fe $K\beta_1$ II. Ordnung in mm auf der Platte gemessen.

** Die Kante besteht möglicherweise aus zwei nahe aneinanderliegenden Kanten.

*** Diese Werte verwenden jedoch S. Aoyama, K. Kimura und Y. Nislima (ZS. f. Phys. **44**, 810, 1927) zur Bestimmung der Absorptionskante des freien gasförmigen K-Ions. (Vgl. auch die VII. Mitteilung.)

Große Differenzen finden wir zwischen Kaliumfluorid und Kaliumbifluorid (KF und KHF_2), zwischen Kaliumcarbonat und Bicarbonat (K_2CO_3 und $KHCO_3$), zwischen Kaliumtartrat und Bitartrat [$C_2H_2(OH)_2(COOK)_2$ und $C_2H_3(OH)_2(COOK)(COOH)$], während z. B. Kaliumsulfat und Bisulfat (K_2SO_4 und $KHSO_4$) dieselbe Kante geben. Von den erstgenannten Verbindungen geben die sauren Salze die härteste Kante. Die Differenz ist für das Carbonat am kleinsten. (Vielleicht ist auch eine kleine Differenz zwischen tertiärem und primärem Kaliumphosphat vorhanden.) Die hier besprochene Tatsache theoretisch zu erklären, ist schwer. Vielleicht kann man sie auf eine Ladungsverminderung des Anions durch das H-Ion (oder auf eine Art von Kontrapolarisation) zurückführen.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Mai 1928.

Der Strom der Diracschen Elektronentheorie.

Von **W. Gordon** in Hamburg.

(Eingegangen am 3. Juli 1928.)

Der Strom wird in Leitungs- und Polarisationsstrom zerlegt.

Die Diracschen Gleichungen† und die zu ihnen konjugiert-komplexen ($'$ = Transposition, $*$ = konjugiert-komplex) lauten:

$$\left\{\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{c\partial t} - \frac{e}{c}\varphi_0 + \sum_1^3 \alpha_k\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\varphi_k\right) + mc\alpha_4\right\}\psi = 0, \quad (1)$$

$$\left\{-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{c\partial t} - \frac{e}{c}\varphi_0 + \sum_1^3 \alpha_k'\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\varphi_k\right) + mc\alpha_4'\right\}\psi^* = 0. \quad (1\,a)$$

Die vierzeiligen Matrizen α sind hermitisch, daher $\alpha^* = \alpha'$, und genügen den Relationen

$$\alpha_k\alpha_l + \alpha_l\alpha_k = 2\delta_{kl} \quad (k, l = 1, 2, 3, 4). \quad (2)$$

Multipliziert man (1) mit α_4 und setzt in (1 a)

$$\psi^* = \alpha_4'\psi' = \psi'\alpha_4 \quad (3)$$

(unter dem Produkt ua eines Vektors u_ν und einer Matrix $a_{\mu\nu}$ verstehen wir den Vektor $\sum_\nu u_\nu a_{\nu\mu}$, während au der Vektor $\sum_\nu a_{\mu\nu}u_\nu$ ist, so daß $au = ua'$), so gehen wegen $\alpha_4^2 = \alpha_4'^2 = 1$ und $(ab)' = b'a'$ (a, b beliebige Matrizen), angewandt auf $a = \alpha_4$, $b = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, (1) und (1 a) über in

$$\left\{i\sum_1^4 \gamma_k\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\varphi_k\right) + mc\right\}\psi = 0, \quad (1')$$

$$\left\{i\sum_1^4 \gamma_k'\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\varphi_k\right) + mc\right\}\psi' = 0, \quad (1'a)$$

wo

$$x_4 = ict, \quad \varphi_4 = i\varphi_0, \quad \gamma_k = -i\alpha_4\alpha_k \ (k = 1, 2, 3), \quad \gamma_4 = \alpha_4 \quad (4)$$

gesetzt wurde. Die γ sind wieder hermitisch und genügen den Relationen (2).

Multipliziert man (1′) skalar mit ψ', (1′a) mit ψ und subtrahiert, so folgt (wenn man $uav = va'u$ beachtet) der Erhaltungssatz für den Strom

$$\left.\begin{aligned} s_k = -ie\psi'\gamma_k\psi = -e\psi^*\alpha_k\psi = \frac{i_k}{c} \quad &\text{für} \quad k = 1, 2, 3 \\ = -ie\psi^*\psi = i\varrho \quad &\text{für} \quad k = 4. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

† P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **117**, 610; **118**, 351, 1928.

i_k und ϱ sind reell und entsprechen bei der Normierung $\int \psi^* \psi \, dV = 1$ (dV = Volumenelement) dem Elektron mit der Ladung $-e$†.

Ersetzt man nun in (5) einerseits ψ aus (1′) durch

$$-\frac{i}{mc}\sum_1^4 \gamma_l \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{e}{c}\varphi_l\right)\psi,$$

andererseits ψ' aus (1′a) durch

$$-\frac{i}{mc}\sum_1^4 \left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{e}{c}\varphi_l\right)\psi'\gamma_l$$

(das Differentiationssymbol soll nur auf das unmittelbar hinter ihm folgende Glied wirken) und addiert die beiden so entstehenden Ausdrücke für s_k:

$$s_k = -\frac{e}{mc}\sum_1^4 \psi'\gamma_k\gamma_l\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{e}{c}\varphi_l\right)\psi,$$

$$s_k = -\frac{e}{mc}\sum_1^4 \left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{e}{c}\varphi_l\right)\psi'\gamma_l\gamma_k\psi,$$

indem man die Glieder $l = k$ und $l \neq k$ trennt, so entsteht wegen (2), angewandt auf die γ:

$$s_k = -\frac{e}{2mc}\left\{\psi'\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\varphi_k\right)\psi - \psi\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{e}{c}\varphi_k\right)\psi'\right\} + \frac{ieh}{4\pi mc}\sum_l{}' \frac{\partial}{\partial x_l}(\psi'\gamma_k\gamma_l\psi), \tag{6}$$

wo der Strich am Summenzeichen $l \neq k$ bedeutet.

Der Gesamtstrom zerfällt also — wir kehren vermöge der aus (3) folgenden Umkehrformeln $\psi' = \alpha_4'\psi^* = \psi^*\alpha_4$ wieder zu den α zurück — in den Leitungsstrom†† (der für sich divergenzfrei ist)

$$s_k^l = -\frac{e}{2mc}\left\{\frac{h}{2\pi i}\left(\psi^*\alpha_4\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \psi\alpha_4^*\frac{\partial\psi^*}{\partial x_k}\right) + \frac{2e}{c}\varphi_k\psi^*\alpha_4\psi\right\} \tag{6$_1$}$$

und den Polarisationsstrom

$$s_k^p = \sum_l{}' \frac{\partial M_{kl}}{\partial x_l}, \tag{6$_2$}$$

† P. A. M. Dirac, l. c.; Friedrich Möglich, ZS. f. Phys. **48**, 852, 1928; J. v. Neumann, ebenda, S. 868.

†† A. Landé, ZS. f. Phys. **48**, 601, 1928 — es fehlt dort α_4 —, sieht s_k^l für den Gesamtstrom an.

wo $M_{23} = \mathfrak{M}_1$ usw., $M_{14} = i\mathfrak{P}_1$ usw. ($\mathfrak{M}$, $\mathfrak{P}$ magnetische und elektrische Polarisation der Volumeneinheit) gegeben sind durch die reellen Größen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}_1 &= \frac{ieh}{4\pi mc}\psi^* \alpha_4 \alpha_2 \alpha_3 \psi \text{ usw.,} \\ \mathfrak{P}_1 &= \frac{ieh}{4\pi mc}\psi^* \alpha_4 \alpha_1 \psi \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

$\mathfrak{M}_1$ entspricht einem Drehimpuls $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} i\psi^* \alpha_2 \alpha_3 \psi = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\psi^* \sigma_1 \psi$ usw. nach Diracs Bezeichnungsweise, der wegen (2) das quantenmechanische Verhalten (Vertauschungsrelationen und Eigenwerte) des Magnetelektrons beschreibt. Für ein ruhendes Elektron ohne Feld ist

$$\psi = e^{-\frac{2\pi}{h} mc x_4} \mathfrak{a},$$

d. h. nach (1′)

$$\alpha_4 \mathfrak{a} = \mathfrak{a} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{a}^* = \mathfrak{a}^* \alpha_4,$$

so daß nach (5) und (7) für $k = 1, 2, 3$

$$\frac{i_k}{c} = -e\mathfrak{a}^* \alpha_k \mathfrak{a} = -e\mathfrak{a}^* \alpha_4 \alpha_k \mathfrak{a} = -\frac{4\pi mc}{ih}\mathfrak{P}_k = 0,$$

da i_k und $\mathfrak{P}_k$ reell sind. Das elektrische Moment des ruhenden Elektrons verschwindet also.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

Über die Elektrizitätsleitung im festen NaCl bei Zimmertemperatur.

Von **J. Gingold** in Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1928.)

Die Leitfähigkeiten sowie die Ladungs- und Entladungsströme von NaCl-Proben verschiedener Homogenität werden bei Zimmertemperatur gemessen. Die beobachteten Erscheinungen werden durch die Annahme erklärt, daß die Elektrizitätsleitung durch Gitterfehler bedingt ist.

Untersuchungen über die Elektrizitätsleitung im Steinsalz bei Zimmertemperatur wurden von F. Braun*, I. Curie**, W. C. Röntgen*** und D. v. Seelen**** angestellt. D. v. Seelen und P. Lukirski in Gemeinschaft mit S. Ščukareff und O. Trapesnikoff† stellten außerdem durch Nachprüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes fest, daß das NaCl zu den Ionenleitern gehört. Gleichzeitig beobachteten sie, daß an der Elektrizitätsleitung wesentlich nur das Na-Ion beteiligt ist.

Über das Zustandekommen eines Ionentransportes in einem Kristall sind im wesentlichen zwei Vorstellungen entwickelt worden.

Nach der ersten, von A. Joffé†† vertretenen, hat man es mit einem statistisch geregelten, dem Kristallgitter eigentümlichen Vorgang zu tun. Gitterelemente, deren Wärmeschwingungen eine gewisse Energieschwelle überschreiten, werden aus dem Gitterverbande herausgerissen und folgen dem elektrischen Felde.

Im Gegensatz zu dieser Annahme sah Smekal††† die elektrolytische Stromleitung in festen Kristallen als einen reinen Oberflächeneffekt an. Danach kann eine Wanderung der Ionen nur an der Oberfläche submikroskopischer Poren oder anderer Gitterstörungszonen stattfinden.

Smekal nimmt daher an, daß auch alle wirklichen Einkristalle unvollkommene Gebilde sind und eine außerordentlich große Anzahl von Gitterstörungen aufweisen. Die Joffésche Annahme hält er von vorn-

---

* F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
** I. Curie, Ann. chim. phys. **17**, 385, 1889; **18**, 233, 1889.
*** W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **64**, 1, 1921.
**** D. v. Seelen, Diss. Göttingen, 1924, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924.
† P. Lukirski, S. Ščukareff u. O. Trapesnikoff, ZS. f. Phys. **31**, 524, 1925.
†† A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.
††† A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925.

herein für unvereinbar mit der aus röntgenoptischen Strukturbestimmungen gewonnenen Erfahrung, daß es im Innern eines idealen Kristallgitters an Raum für den Durchtritt von Ionen mangelt, abgesehen von anderen experimentellen Befunden, die ihr augenscheinlich widersprechen.

Eine Mittlerstellung zwischen diesen beiden Anschauungen, der sich inzwischen auch Smekal angeschlossen hat, nimmt v. Hevesy ein. Er prägt den Begriff der Gitterauflockerung*. Er unterscheidet eine reversible Gitterauflockerung: die thermische Gitterauflockerung, auf die die mit Erhöhung der Temperatur erfolgende Zunahme der Leitfähigkeit der festen Ionenleiter zurückzuführen ist, reversibel darum, weil sie bei Temperaturerniedrigung wieder verschwindet, und eine irreversible: die Gitterporen, Fremdeinschlüsse usw.

Die bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen angewandte Untersuchungsmethode beruht auf dem Vergleich der Absolutwerte der Leitfähigkeiten und auf der Beobachtung der Ladungs- und Entladungsströme von Materialien verschiedener Homogenität, d. h. von Gittern verschiedenen Störungsgrades.

Es wurden untersucht:

1. natürliche Einkristalle,
2. künstlich gezüchtete Einkristalle,
3. gepreßte Pastillen.

In dieser Zusammenstellung sind die untersuchten Substanzen nach dem Grade der Vollkommenheit ihrer Gitterausbildung geordnet. Wieweit man zu der Annahme berechtigt ist, daß die künstlichen Kristalle ein gestörteres Gitter aufweisen als die natürlichen, wird bei Diskussion der Ergebnisse der Untersuchung erörtert werden.

Herstellung der verwendeten Materialien. Die Einkristalle waren:

a) möglichst fehlerfreie Spaltstücke von natürlichen Na Cl-Kristallen,
b) Spaltstücke aus natürlichem blaugefärbten Steinsalz,
c) aus der Schmelze gezüchtete Einkristalle nach einem Verfahren von S. Kyropoulos**.

Beim Ziehen der Kristalle aus der Schmelze wurden statt des von S. Kyropoulos verwandten Platinrohres solche aus Kupfer verwendet. Diese mußten im Laboratorium hergestellt werden, da sie in der nötigen Feinheit (0,1 bis 0,2 mm Wandstärke) und in der gewünschten Form im

* G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922; ZS. f. phys. Chem. **101**, 337, 1922.
** ZS. f. anorg. Chem. **151**, 308, 1926.

Handel nicht erhältlich waren. Ein Glasrohr, dessen eines Ende rund ausgeblasen war, wurde nach vorhergehender Versilberung elektrolytisch verkupfert. Dann wurde das Glasrohr durch wiederholtes Erwärmen im Gebläse und Abschrecken in kaltem Wasser herausgesprengt.

Die fertigen Kristalle wurden durch vorsichtiges Abschleifen und Bearbeiten mit einem Rasierblatt auf die notwendige Größe gebracht. Sie waren optisch vollkommen klar. Im allgemeinen war eine geringere Spaltbarkeit bei den künstlichen Kristallen zu beobachten als bei den natürlichen. Die Spaltflächen fielen meist geschiefert aus und hatten oft ein faserförmiges Gefüge. Röntgenographische Untersuchung mit der Seemann-Kamera ergab das normale Diagramm des Steinsalzkristalls.

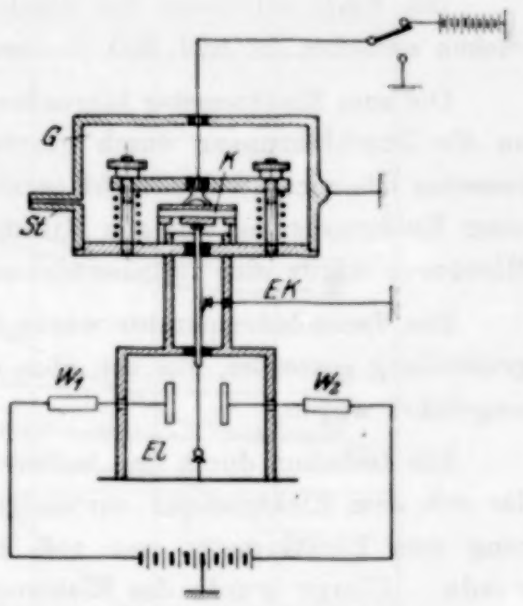


Fig. 1. Meßanordnung.
Es bedeuten: *El* Einfadenelektrometer von Lutz. *K* Der zu messende Kristall. *EK* Erdungskontakt des Elektrometerfadens. ▬ Die Isolation. *G* Gehäuse, geerdet zur elektrostatischen Abschirmung. *St* Ansatzstutzen zur Zuführung der getrockneten Luft. W_1 W_2 Sicherheitswiderstände zum Schutze des Fadens gegen Durchbrennen bei etwaiger Berührung der Backen des Elektrometers.

Die NaCl-Pastillen wurden aus analysenreinem NaCl von Kahlbaum in einer Matrize gepreßt. Es wurden Pastillen aus trockenem und feuchtem Material hergestellt. Bei der Trockendarstellung wurde das NaCl tagelang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd gelagert, schnell gepreßt und wiederum im Exsikkator getrocknet. Die feuchtgepreßten Pastillen wurden nach einem Verfahren von E. Albers-Schönberg* aus einem stark wasserhaltigen Kristallbrei gepreßt, der durch Zerreiben im Porzellanmörser möglichst feinkörnig gemacht wurde. Diese Pastillen waren nach dem Pressen trübe und undurchsichtig und klärten sich nach längerem Liegen bei Temperaturen von 40 bis 50° C allmählich, oft erst nach mehreren Wochen auf, so daß sie schließlich durchsichtig wurden. Dieser Vorgang ist auf allmähliches Verschwinden der inneren Grenzflächen zurückzuführen. Um gute durchsichtige Stücke zu erhalten, war es notwendig, möglichst kleine, frisch bereitete Kriställchen zu verwenden, die durch schnelles

* D. R. P.

Eindampfen von in Leitfähigkeitswasser gelöstem NaCl erhalten wurden. Während des Eindampfens wurden die ausfallenden Kristalle von der Lösung getrennt und sofort zerrieben.

Die Meßanordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Isolation bestand durchweg aus Bernstein. Die Kristallkontaktflächen waren in der Art eines absoluten Kondensators belegt, und durch kathodische Bestäubung mit Platin hergestellt.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers bewegte sich bei den Versuchen zwischen 20 und 300 Skalenteilen pro Volt.

Die zum Elektrometer führenden Bernsteinisolationen waren bis dicht an die Durchführungen durch geerdete Metallplatten (in der Figur der besseren Übersicht wegen nicht gezeichnet) abgeschirmt. Diese waren in einer Entfernung von einigen Millimetern über der Isolation angebracht. Hierdurch wurde eine Influenzwirkung der Isolation vermieden.

Die Versuchstemperatur wurde durch ein Thermometer mit Zehntelgradteilung gemessen, das von oben durch eine Aussparung des Gehäuses eingeführt wurde.

Die Isolation durch den isolierenden Ring zwischen Schutzring und der mit dem Elektrometer verbundenen Belegung, sowie die der Zuführung zum Elektrometer war voll ausreichend, wie häufig kontrolliert wurde. Hierzu wurde das Elektrometer aufgeladen und die Abnahme der Ladung beobachtet.

Messungen und Ergebnisse. Die Messungen sind im folgenden beschrieben und graphisch dargestellt. Die Stromstärke wurde aus der Aufladungsgeschwindigkeit des Elektrometers und der Kapazität des Elektrometers plus Zuleitungen und Kristallplatte ermittelt. Da jedoch die Stromstärke sich sehr rasch änderte, wurde so nur der Mittelwert über die Zeit der Aufladung des Elektrometers gemessen, was bei der Zeichnung der Kurven berücksichtigt wurde.

Leitfähigkeiten. Natürlicher Einkristall. Beim natürlichen Einkristall ist bei Anlegen eines konstanten Potentials eine stetige Abnahme der Stromstärke zu beobachten, die auch nach viertätigem Stromdurchgang nicht beendet ist. Das Ergebnis einer Messung am natürlichen Kristall ist in Fig. 2, Kurve IX, graphisch dargestellt. Als Ordinate ist $\log k$ ($\mathrm{Ohm}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$), als Abzisse $\log t$ (sec) aufgetragen.

Aus diesen Werten geht deutlich hervor, daß die Endleitfähigkeiten viel weniger differieren als die anfänglichen.

		IX	
Meßtemperatur ^{0}C	20	19,7—19,9	19,7—19,9
Leitfähigkeit 1 sec nach Stromschluß .	$9{,}4 \cdot 10^{-16}$	$9{,}3 \cdot 10^{-17}$	$5{,}7 \cdot 10^{-17}$
Dauer der Strombelastung (Std.) . . .	24	76	24
Endleitfähigkeit	$1{,}4 \cdot 10^{-19}$	$1{,}02 \cdot 10^{-19}$	$5 \cdot 10^{-20}$

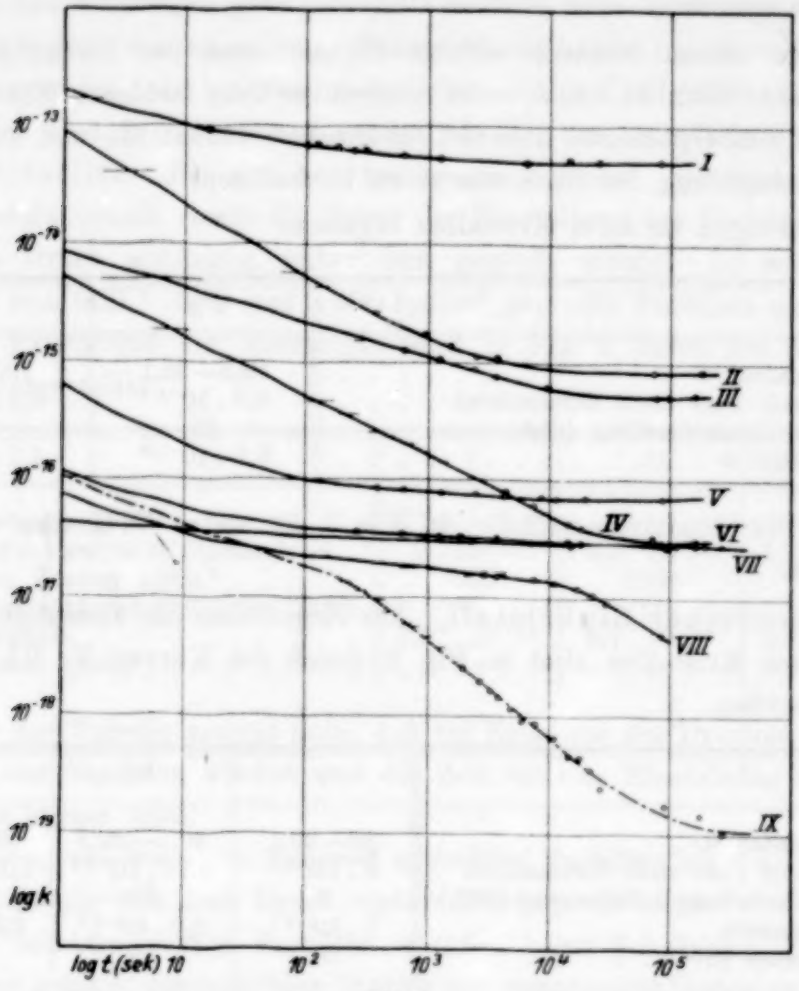


Fig. 2.

I Pastille trocken gepreßt bei 4,200 kg cm^{-2}
II „ feucht „
III „ trocken „ „ 1,200 kg cm^{-2}
IV „ trocken „ „ 600 kg cm^{-2}
} etwa 17,7° C.

V, VI, VII Schmelzeinkristalle
VIII Blaues Steinsalz
IX Natürlicher Einkristall
} etwa 20° C.

Blaues Steinsalz. Bei der Messung des blauen Steinsalzes ließ sich anfangs keine gesetzmäßige Stromzeitabhängigkeit erkennen, weil die Beobachtungen, die über mehrere Tage fortgesetzt wurden, wechselnde Leitfähigkeiten ergaben. Da unter denselben Vorsichtsmaßregeln gearbeitet wurde, wie bei den übrigen Messungen, konnte dies nur an der

lichtelektrischen Leitfähigkeit der Kristalle liegen. Wirklich konnten diese Störungen durch sorgfältige Lichtabschirmung beseitigt werden. Erstaunlich ist, daß so geringe Lichtmengen, wie durch die Bernsteinisolation der Stromzuführung durchgelassen werden, die Leitfähigkeit auf den 3- bis 10fachen Betrag der Dunkelleitfähigkeit erhöhen, je nach der Beleuchtungsstärke.

Beim blauen Steinsalz erfolgt die Abnahme der Leitfähigkeit viel langsamer. Nach 24 Stunden ist, gegenüber dem farblosen Kristall, eine um zwei Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit vorhanden und kaum noch eine Verringerung der Stromstärke zu beobachten.

Messungen an zwei Kristallen ergaben:

	VIII	
Meßtemperatur °C	19,8—20,1	19,7—20
Leitfähigkeit 1 sec nach Stromschluß	$9{,}8 \cdot 10^{-17}$	$8{,}4 \cdot 10^{-17}$
Dauer der Strombelastung (Std.)	25	23
Endleitfähigkeit	$3{,}1 \cdot 10^{-18}$	$4{,}1 \cdot 10^{-18}$

In der Zusammenstellung in Fig. 2 ist unter VIII eine Meßreihe angeführt.

Künstlicher Einkristall. Die Ergebnisse der Messungen an drei künstlichen Kristallen sind in Fig. 2 durch die Kurven V, VI und VII wiedergegeben.

	V	VI	VII
Meßtemperatur °C	20—20,1	20,1—20,3	20—20,2
Leitfähigkeit 1 sec nach Stromschluß	$6 \cdot 10^{-16}$	$4{,}13 \cdot 10^{-17}$	$1{,}22 \cdot 10^{-16}$
Dauer d. Einstellung d. Endwertes (Std.)	3	24	24
Endleitfähigkeit	$7 \cdot 10^{-17}$	$3{,}9 \cdot 10^{-17}$	$2{,}9 \cdot 10^{-17}$
Versuchsdauer (Std.)	24	45	74

Es wurde versucht, eine eventuelle Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle zu ermitteln. Der Kristall V, der eine besonders große Leitfähigkeit aufweist, ist besonders schnell gewachsen. Die Dauer der Kristallisation beträgt etwa 25 Minuten gegenüber 1 bis $1^1/_2$ Stunden bei VI und VII. Doch zeigten andere Kristalle, die annähernd so schnell wie V gewachsen waren, nicht die gleiche große Leitfähigkeit wie dieser. Die Faktoren, die das Wachstum und die Güte des Kristalles bei der Kristallisation aus der Schmelze beeinflussen, sind zu zahlreich, als daß sie einen Vergleich allein auf Grund der Wachstumsgeschwindigkeit gestatten. Außerdem ist es nicht möglich,

sehr langsam gewachsene große Kristalle herzustellen, da man bei langsamer Kristallisation meist ein Aggregat von mehreren kleinen Kristallen erhält.

Es ist leider nicht gelungen, zum Vergleich mit den natürlichen Kristallen, Kristalle aus Lösungen zu züchten. Bei solchen würden durchsichtigere Verhältnisse vorliegen.

Aus den Messungen geht jedenfalls deutlich hervor, daß die Änderung der Leitfähigkeit der künstlichen Schmelzflußkristalle bei Strombelastung viel geringer ist, als bei den natürlichen. Die Endleitfähigkeiten der künstlichen sind fast 1000mal größer als die der natürlichen Kristalle.

Kristallite. Bei den aus trockenem Material gepreßten Pastillen ist die Leitfähigkeit, sowie die Dauer der Einstellung des Endstromwertes von dem Druck abhängig, unter dem gepreßt wurde. Es wurden bei Drucken von 600, 1.200 und 4500 kg/cm² gepreßte Pastillen untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 2 durch die Kurven I, III, IV dargestellt.

	I	III	IV
Versuchstemperatur °C	17,6—17,7	17,7	17,6—17,8
Leitfähigkeit 1 sec nach Stromschluß	$2 \cdot 10^{-13}$	$6{,}4 \cdot 10^{-15}$	$4{,}95 \cdot 10^{-15}$
Druck beim Pressen kg/cm²	4500	1200	600
Dauer d. Einstellung d. Endwertes (Std.)	2	11	24
Endleitfähigkeit	$5{,}07 \cdot 10^{-14}$	$5{,}1 \cdot 10^{-16}$	$3{,}12 \cdot 10^{-17}$
Versuchsdauer (Std.)	24	45	47

Aus der Tabelle ersieht man, daß bei Zunahme des Druckes die Leitfähigkeit der Pastillen wächst und die Zeit bis zur Einstellung des Endleitwertes kürzer wird.

Bei den aus feuchtem Material gepreßten Pastillen ist die Leitfähigkeit unabhängig von dem Druck, unter dem gepreßt wird.

Die feuchtgepreßten Pastillen wurden ohne Schutzring gemessen, da es nicht gelang, durchsichtige Stücke von genügender Größe zu pressen, um mit Schutzring arbeiten zu können. Hierdurch können infolge der Oberflächenleitung die gemessenen Leitfähigkeiten etwas größer als die wirklichen sein.

Eine Meßreihe gibt Fig. 2, Kurve II wieder.

	II
Meßtemperatur °C	17,7—17,8
Leitfähigkeit 1 sec nach Stromschluß	$7{,}9 \cdot 10^{-14}$
Dauer der Einstellung des Entwertes (Std.)	11
Endleitfähigkeit	$8{,}12 \cdot 10^{-16}$
Versuchsdauer (Std.)	50

Die Leitfähigkeit feuchtgepreßter klarer Pastillen liegt zwischen der von trocken bei Drucken von 1200 und 4500 kg/cm² gepreßten Pastillen.

Ladungs- und Entladungsversuche. In Fig. 3 ist ein Ladungs-Entladungsversuch am natürlichen Einkristall dargestellt [Abszisse — t

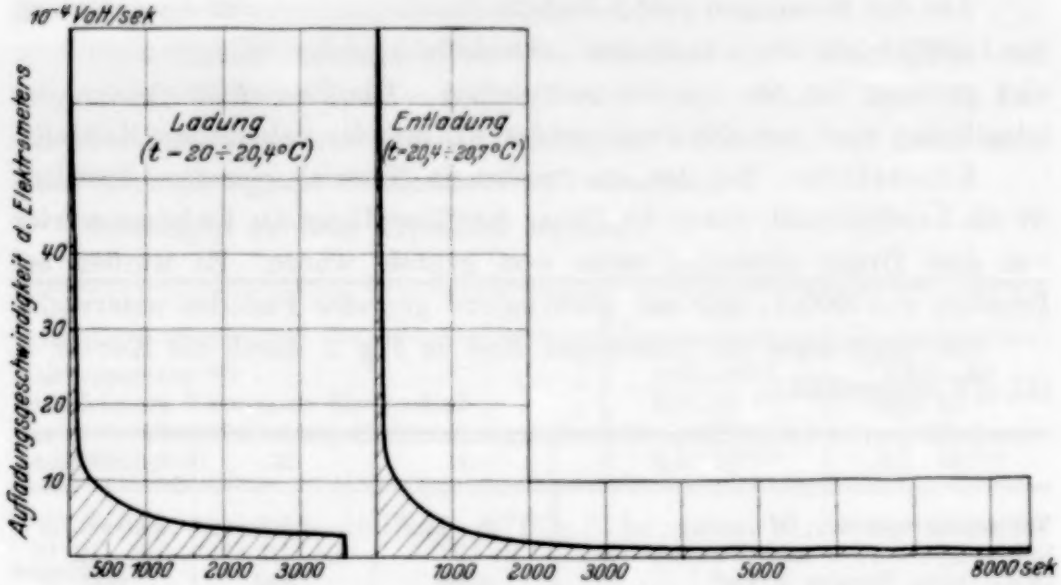


Fig. 3. Natürlicher Einkristall.

(sec) Ordinate-Aufladungsgeschwindigkeit des Elektrometers]. Aus der Gleichheit der schraffierten Flächen folgt:

$$\int_0^{\tau} i_1 \, dt - \int_{\tau}^{\infty} i_2 \, dt.$$

Es bedeuten τ Ladungsdauer, i_1 Ladestrom, i_2 Entladestrom. Die Gleichung besagt, daß bei Entladung dieselbe Elektrizitätsmenge zurückerhalten wird, wie bei der Ladung gemessen war. Dies hat auch v. Seelen (l. c.) bei Untersuchung von natürlichen Steinsalzkristallen festgestellt.

Um zu ermitteln, ob die die Stromabnahme durch Ausbildung einer Gegenspannung verursachende Raumbildung räumlich verteilt ist, oder etwa nur in einer dünnen Schicht an der Elektrode ihren Sitz hat, wie A. Joffé (l. c.) beim Kalkspat festgestellt hat, wurde der Kristall nach längerer Aufladung in mehrere Stücke aufgespalten. Jedes dieser Spaltstücke wies eine gewisse Ladung auf, wie durch Messung festgestellt wurde. Dies beweist, daß die Ladung sich gleichmäßig auf das Kristallinnere verteilt.

Beim blauen Steinsalz, dem künstlichen Einkristall und den Kristalliten, schließt die Parallele zur Abszisse, die den Endwert der Aufladungsgeschwindigkeit darstellt, mit der Ladungskurve und der Ordinatenachse eine Fläche ein, die mit der von der Entladungskurve und den Koordinatenachsen eingeschlossenen flächengleich ist. Es gilt daher:

$$\int_0^\tau (i_1 - i_e)\, dt = -\int_\tau^\infty i_2\, dt,$$

worin i_e den Endwert der Stromstärke bedeutet. Als Beispiel ist in Fig. 4 eine Messung an einer Pastille aus trockenem Material angeführt.

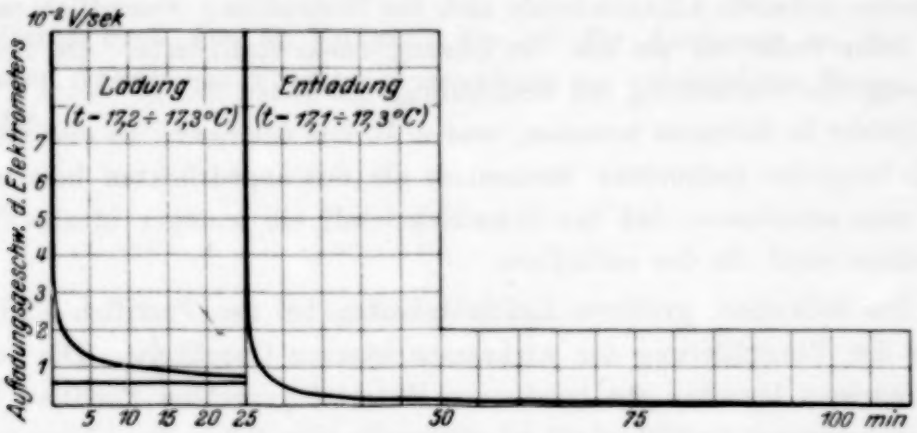


Fig. 4.
Pastille aus trockenem Material (1,200 kg cm^{-3}).

Deutung der Versuche. Die Deutung der Versuchsergebnisse ergibt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit des NaCl bei Zimmertemperatur praktisch nur durch Gitterfehler bedingt ist. Während die Ionen des ungestörten NaCl-Gitters bei diesen Temperaturen so gut wie unbeweglich sind, finden sich an den Fehlerstellen lockerer gebundene Ionen, die durch die Wärmebewegung zahlreich in einen wanderungsfähigen Zustand gelangen. Bei Anlegen der Spannung werden diese Ionen dem elektrischen Felde folgen, soweit die inneren Grenzflächen es erlauben. An den Porenenden werden durch Stauung des Ionenstromes Raumladungen im Innern des Kristalls entstehen.

Bei den natürlichen Einkristallen sind die Gitterfehler relativ selten, so selten, daß keine durchlaufenden Grenzflächen vorhanden sind. Daher wird im Endzustand die Ionenbewegung praktisch aufhören und die gesamte Elektrizitätsmenge nur zur Ausbildung von Raumladungen dienen. Aus diesem Grunde erhält man die bei der Ladung gemessene Elektrizitätsmenge bei der Entladung quantitativ zurück.

Beim blauen Steinsalz und den künstlichen Einkristallen sind die Gitterstörungen schon so häufig, daß zusammenhängende Leitungskanäle entstehen. Durch diese fließt schließlich ein stationärer Endstrom. Es wird hier nur ein Teil der wandernden Ionen an Stellen idealerer Ausbildung abgefangen werden und die durch die Raumladung bedingte Gegenspannung geringer sein.

Dies wird auch durch die Messungen bestätigt. Daß die Gitterstörungen bei den aus der Schmelze gewonnenen Kristallen bedeutender sind als bei den aus der Lösung gezüchteten, wird auch durch die Beobachtung von E. Jahoda* wahrscheinlich gemacht, wonach aus der Schmelze erstarrte Alkalichloride sich bei Bestrahlung wesentlich rascher und tiefer verfärben als aus der Lösung auskristallisierte. Da für den Vorgang der Verfärbung bei Bestrahlung die Ionen der gestörten Stellen des Gitters in Betracht kommen, was z. B. aus der rascheren und tieferen Verfärbung des gedrückten Steinsalzes als des ungedrückten hervorgeht, darf man annehmen, daß der Schmelzkristall ein weniger ideales Gitter aufweisen wird als der natürliche.

Die bedeutend größeren Leitfähigkeiten bei den Pastillen sind eine Folge der Vergrößerung der wirksamen inneren Oberfläche. Die an den bei niedrigen Drucken aus trockenem Material gepreßten Pastillen beobachtete geringere Leitfähigkeit ist einerseits eine Folge der kleineren zur Verfügung stehenden Oberfläche, da bei diesen infolge des kleineren aufgewandten Druckes das einzelne Korn größer ist, andererseits von durch Lufteinschlüsse verursachten Übergangswiderständen.

Daß die gemessenen Leitfähigkeitswerte durch adsorbierte Feuchtigkeitshäute, deren Vorhandensein trotz aller Verhinderungsmaßnahmen nicht ganz ausgeschlossen ist, wesentlich beeinflußt sind, wird durch die an den feuchtgepreßten Körpern gemachten Messungen unwahrscheinlich gemacht. Denn diese weisen ja eine geringere Leitfähigkeit auf als die aus trockenem Material bei höheren Drucken gepreßten Pastillen.

Hierin ist noch eine letzte aus dieser Arbeit sich ergebende Bestätigung der Gitterporentheorie zu sehen.

Die geringere Leitfähigkeit der feuchtgepreßten Pastillen ist auf das teilweise Verschwinden der Grenzflächen zurückzuführen, das optisch durch die zunehmende Durchsichtigkeit, d. h. Abnahme innerer Reflexe der Pastillen verfolgt werden kann.

---

* Siehe K. Przibram, ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927.

Zusammenfassung:

Aus der Zusammenstellung (Fig. 1) ergibt sich die Reihenfolge der Endleitfähigkeiten der gemessenen Materialien wie folgt:

1. natürliche Einkristalle,
2. blaues Steinsalz,
3. künstlich gezüchtete Einkristalle,
4. gepreßte Pastillen.

Die Größenordnung der Leitfähigkeiten ist aus der Figur zu ersehen.

Die Leitfähigkeit wächst bei Vermehrung der Anzahl der Gitterstörungen.

Herrn Prof. Dr. M. Volmer bin ich für Anregung zu der vorliegenden Arbeit und Förderung derselben zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder.

Von **Felix Joachim v. Wisniewski** in Lazin (Polen).

(Eingegangen am 5. Juli 1928.)

In vorliegender Arbeit wird die für Materiewellen gültige Differentialgleichung für die Lichterscheinungen postuliert und einige Folgerungen dieser Annahme besprochen. — Diese Annahme führt zu der Identität zwischen Lichtwellen und Materiewellen eines Lichtquants.

I. L. de Broglie hat die ältere Mechanik, deren Prinzip der kleinsten Wirkung dem Fermatschen Prinzip der geometrischen Optik gleichwertig ist, durch eine allgemeinere Mechanik, die sogenannte Wellenmechanik, ersetzt, welche durch Analogie mit der Undulationsoptik auf die Lösung einer Wellengleichung zurückgeführt ist.

Die Durchführung dieser Idee hat L. de Broglie und E. Schrödinger zur Aufstellung einer allgemeinen Wellengleichung für die sogenannten Materiewellen geführt.

Da diese Wellengleichung viel allgemeiner als die bekannte Wellengleichung der Optik ist, so liegt die Frage nach der Verallgemeinerung nahe, welche die Optik erleiden kann, wenn man die verallgemeinerte Wellengleichung von L. de Broglie in die Optik statt der gewöhnlichen einführt.

Wie man weiter sehen wird, gibt diese Verallgemeinerung den Einfluß eines äußeren Kraftfeldes, im besonderen des Gravitationsfeldes auf die optischen Vorgänge in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gravitationstheorie von Einstein im Euklidischen Raume.

Als Ausgangspunkt wird die de Broglieschesche* Wellengleichung

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{4\pi i F}{hc^2}\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{4\pi^2}{h^2}\left(m_0^2 c^4 - \frac{F^2}{c^2}\right)u = 0 \qquad \text{(A)}$$

genommen.

Wenn das Potential des Feldes mit Φ bezeichnet wird, und mit m die Masse des sich bewegenden Körpers, so ist

$$F = m \cdot \Phi,$$

wo F die potentielle Energie ist.

---

* L. de Broglie, Journ. de phys. 1926 und 1927.

Die gesuchte Gleichung folgt aus (A), wenn man statt der Masse m des Körpers die Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ der Lichtenergie einführt, so daß

$$F = \frac{h\nu}{c^2}\Phi$$

gesetzt wird, und den Term $\frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2$ fortläßt, da bei Abwesenheit des äußeren Feldes die Wellengleichung

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

gilt.

Dann folgt aus (A) die gesuchte verallgemeinerte Wellengleichung der Optik in der Gestalt:

$$\nabla^2 u - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{4\pi\nu i\Phi}{c^4}\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{4\pi^2\nu^2\Phi}{c^6} u = 0. \qquad \text{(B)}$$

Um zu zeigen, daß, wenn Φ ein Gravitationspotential ist, die Folgerungen aus dieser Gleichung sich mit den Folgerungen der Einsteinschen Gravitationstheorie decken, wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Gravitationsfeld berechnet.

In dieser Absicht wird

$$u = u_0(x_1 y_1 z)\, e^{2\pi i\nu t}$$

gesetzt.

Da

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 . u; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 2\pi i\nu\frac{\partial u}{\partial t}$$

ist, so ergibt sich aus (B) die Wellengleichung

$$\nabla^2 u - \frac{\left(1 - \frac{\Phi}{c^2}\right)^2}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0,$$

woraus folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V_g des Lichtes im Gravitationsfeld gleich

$$V = \frac{c}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}$$

ist.

Wenn Φ/c^2 klein gegen 1 ist, so ergibt sich

$$V = c\left(1 + \frac{\Phi}{c^2}\right)$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gravitationstheorie im Euklidischen Raume.

Daraus folgt natürlich die Krümmung des Lichtstrahles im Gravitationsfeld.

Dies Ergebnis scheint für die Möglichkeit der Gleichung (B) zu sprechen.

II. Der Wellengleichung (B) lassen sich folgende Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes E, H zuordnen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} &= -\operatorname{rot} E + \frac{2\pi i \nu}{c}\frac{\Phi}{c^2}\cdot H, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} &= \operatorname{rot} H + \frac{2\pi i \nu}{c}\frac{\Phi}{c^2}\cdot E. \end{aligned}\right\} \qquad (\varsigma)$$

Es wird erstens gezeigt, daß die Gleichungen (ς) denselben Ausdruck für die Wellengeschwindigkeit geben, wie die Wellengleichung (B).

Wenn

$$E = E_0(x_1 y_1 z)\, e^{2\pi i \nu t}; \quad H = H(x_1 y_1 z)\, e^{2\pi i \nu t}$$

gesetzt wird, so folgen aus (ς), da

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 2\pi i \nu E; \quad \frac{\partial H}{\partial t} = 2\pi i \nu . H$$

ist, die Gleichungen

$$\frac{1}{c}\left(1 - \frac{\Phi}{c^2}\right)\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E,$$

$$\frac{1}{c}\left(1 - \frac{\Phi}{c^2}\right)\frac{\partial E}{\partial t} = \operatorname{rot} H.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V einer elektromagnetischen Welle gleich

$$V = \frac{c}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}$$

ist. Dieser Ausdruck stimmt mit dem früher erhaltenen überein.

Wenn man weiter das äußere Feld in einem Bereich des Raumes als nahezu konstant ansieht, so folgen aus (ς) die zwei Wellengleichungen:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi i \Phi . \nu}{c^4}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi^2 \nu^2 \Phi^2}{c^6} E = 0,$$

$$\nabla^2 H - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} + \frac{4\pi i \nu \Phi}{c^4}\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{4\pi^2 \nu^2 \Phi^2}{c^6} H = 0,$$

welche mit der Gleichung (B) identisch sind.

Wenn dagegen das äußere Feld nicht als konstant oder annähernd konstant angesehen werden kann, so sind die entsprechenden Wellengleichungen verwickelter.

Nach demselben Verfahren folgt

$$\left.\begin{aligned}\nabla^2 E - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi i \nu \Phi}{c^4}\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi^2 \nu^2 \Phi^2}{c^6} E - \nabla \operatorname{div} E \\ + \frac{2\pi i \nu}{c^3}[H \nabla \Phi] = 0, \\ \nabla^2 H - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} + \frac{4\pi i \nu . \Phi}{c^4}\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{4\pi^2 \nu^2 \Phi^2}{c^6} H - \nabla \operatorname{div} H \\ + \frac{2\pi i \nu}{c^3}[E \nabla \Phi] = 0.\end{aligned}\right\} \quad (\varpi)$$

Diese Gleichungen (ϖ) sind die Wellengleichungen, welche eine elektromagnetische Störung während des Durchganges durch ein äußeres Kraftfeld, im besonderen eines Gravitationsfeldes erfüllen muß.

III. Auf Grund des oben Entwickelten kann man das elektromagnetische Feld eines Lichtquants als Materiewelle der Masse $\frac{h\nu}{c^2}$ des Lichtquants ansehen.

Nach der Relation

$$v \,.\, \omega = c^2$$

zwischen der Geschwindigkeit v der Materiewelle und der Geschwindigkeit ω der entsprechenden Masse folgt, da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtquants c ist, daß die Geschwindigkeit seiner Materiewelle oder entsprechend des elektromagnetischen Feldes auch gleich c sein muß.

Das Licht kann also in diesem Sinne gedeutet werden als Materiewelle eines Lichtquants.

Zwischen den Lichteffekten sollten zwei verschiedene Arten von Effekten bemerkbar sein: 1. solche, welche das Lichtquant hervorruft, 2. solche, welche seine Materiewelle verursacht.

Dem ersten soll der Compteffekt entsprechen, dem zweiten der Interferenzeneffekt des Lichtes.

Über die Polarisation der Ionen in Kristallgittern.

Von **A. E. van Arkel** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 11. Juli 1928.)

Unter der Annahme, daß ein Ion in allen Richtungen gleichmäßig polarisierbar ist, wird die Polarisationsenergie in Kristallen berechnet. Dabei zeigt sich, daß die Polarisationsenergie bei den binären Verbindungen am kleinsten im CsCl-Gitter ist und mit abnehmender Koordinationszahl zunimmt. Damit wird der Übergang vom CsCl-Typus in den NaCl-Typus und weiter in den Zinkblendetypus mit zunehmender Polarisierbarkeit, wie dies von V. M. Goldschmidt angenommen wird, verständlich. — Bei den Alkalihalogeniden findet man tatsächlich den CsCl-Typus nur bei den Verbindungen mit sehr kleiner Polarisationsenergie (nur KF hat, bei sehr kleiner Polarisation, NaCl-Struktur); wenn man aber das Auftreten des NaCl-Gitters beim CsF durch Polarisation der Ionen erklären will, kommt man zu unzulässlich hohen Werten der Polarisationsenergien.

Nach den Rechnungen von Hund* bestimmt die Polarisierbarkeit der Ionen die Gestalt des Kristallgitters einer heteropolaren Verbindung insofern, als bei kleiner Polarisierbarkeit ein Koordinationsgitter auftreten wird, bei stärkerer Polarisierbarkeit ein Schichtengitter bzw. Molekülgitter.

Für die weitere Frage, warum bei den typischen Koordinationsgittern noch wieder verschiedene Typen möglich sind, hat Hund eine andere Lösung angegeben, indem er gezeigt hat, daß die verschiedenen Strukturtypen nur dann stabil sein können, wenn der Exponent n im Bornschen Abstoßungspotential, das bei den Berechnungen in der Form B/r^n eingeführt wird, einen bestimmten Wert überschreitet. So kann z. B. der Cäsiumchloridtypus nur stabil sein, wenn $n > 35$. Dieser Wert ist aber viel höher, als auf Grund anderer Erfahrungen zu erwarten war. Die Berechnungen der n-Werte aus Kompressibilitäten haben immer $n \sim 10$ ergeben**, und zu denselben Resultaten gelangt auch Lennard-Jones***, indem er von der inneren Reibung der Edelgase ausgeht und von den bei den Edelgasatomen gefundenen Werten auf die edelgasähnlichen Ionen extrapoliert. Hier ist also ein scharfer Widerspruch vorhanden, denn mit den Werten, die Born, Slater und Lennard-Jones für n gefunden haben, würde der Cäsiumchloridtypus niemals stabil sein können. Vielleicht deutet dies darauf hin, daß die Abstoßungspotentiale

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925.

** J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

*** J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, **107**, **109**, **112**, 1924—1926.

durch einen Ausdruck von der Form B/r^n nicht genau genug wiedergegeben werden können.

Wiederholt ist schon die Ansicht vertreten worden, daß die Volumenverhältnisse der aufbauenden Ionen für den Gittertypus bestimmend sein würden. Goldschmidt* hat dann, unter der Annahme, daß die Ionen als harte Kugeln vorgestellt werden können, gezeigt, daß die verschiedenen Gittertypen an bestimmte Verhältnisse der Ionenradien gebunden sind: so kann z. B. der Cäsiumchloridtypus nur auftreten, wenn das Verhältnis der Ionenradien zwischen den Grenzen 0,73 und 1,37 bleibt, der NaCl-Typus nur, wenn das Radienverhältnis sich zwischen 0,41 und 2,44 bewegt.

Auch dann aber bleiben noch Ausnahmen bestehen: denn nicht alle heteropolaren Verbindungen, deren Radienverhältnis zwischen 0,73 und 1,37 liegt, bilden Kristalle des Cäsiumchloridtypus. Goldschmidt hat dann weiter gezeigt, daß man diese Ausnahmen qualitativ bis auf sehr wenige verstehen kann, wenn man noch weiter annimmt, daß die Polarisierbarkeiten der Ionen die Gitterenergie so weit ändern können, daß eine Verbindung, deren rein elektrostatische Gitterenergie (auf Grund des Radienquotienten) maximal ist im Cäsiumchloridtypus, doch im NaCl-Typus eine größere Totalenergie erreicht.

Nun folgt aus den Arbeiten von Fajans und Joos**, daß in den festen Salzen die Ionen wirklich deformiert sind. Wenn man nun die Energie, die von dieser Polarisation herrührt, quantitativ berechnen könnte, würde man auch die Goldschmidtsche Auffassung prüfen können. Im folgenden wird angegeben werden, wie man diese Energiemengen wenigstens annähernd berechnen kann.

Nach dem Verfahren von Born und Heisenberg*** kann man die Polarisationsenergie in Molekülen noch in genügender Annäherung berechnen, wenn man einfach das polarisierende Feld eines Ions in der Umgebung des polarisierten Ions als homogen betrachtet. Die Annäherung genügt nicht zur Berechnung der Polarisation der Ionen in einem Koordinationsgitter, denn in der symmetrischen Lage aller Ionen verschwindet immer der Term $\alpha e^2/a^4$, der bei der Berechnung des Energieinhalts von Molekülen noch der wichtigste ist.

Wir wollen also mehr allgemein die Arbeit berechnen, die von dem polarisierenden Feld auf die Ionen geleistet wird. Wir nehmen an, daß

* V. M. Goldschmidt, Zusammenfassung: Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 1263, 1927.
** K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.
*** M. Born und W. Heisenberg, ebenda, S. 388.

alle Ionen Kugelsymmetrie haben. Sei e die Ladung der Ionen einer binären Verbindung, so ist immer das polarisierende Feld eines Ions gleich e^2/a^2. Die Änderungen, die dieses Feld durch die Polarisation erleidet, werden vernachlässigt.

Die Polarisierbarkeit eines Ions ist über das ganze Ion verteilt zu denken; zu der Energie aber werden die peripheren Schichten immer den größten Teil beitragen, einmal weil das polarisierende Feld hier am stärksten ist, zweitens weil die Elektronen hier sehr lose gebunden sein werden. Das Ion stellen wir uns also vor als einen Kern, umgeben von einer dünnen polarisierbaren Schicht, mit dem Radius r. Wie groß r zu wählen ist, bleibt zunächst unbestimmt.

Ein derartiges Ion sei nun von n polarisierenden Ladungen in gleichem Abstand a umgeben. Im Ion nehmen wir ein rechteckiges Koordinatensystem an: in einem Punkt P des Ions, mit den Koordinaten xyz, sind dann die Komponenten des polarisierenden Feldes, wenn wir uns die Koordinaten der polarisierenden Ladungen durch $X_n Y_n Z_n$ vorstellen:

$$E_x = e \sum_n \frac{X_n - x}{\sqrt{(X_n - x)^2 + (Y_n - y)^2 + (Z_n - z)^2}^3},$$

$$E_y = e \sum_n \frac{Y_n - y}{\sqrt{(X_n - x)^2 + (Y_n - y)^2 + (Z_n - z)^2}^3},$$

$$E_z = e \sum_n \frac{Z_n - z}{\sqrt{(X_n - x)^2 + (Y_n - y)^2 + (Z_n - z)^2}^3}$$

und die Energie in einem Element der Kugelschale um P:

$$\tfrac{1}{2}\alpha_1 E^2 \, d\omega = \tfrac{1}{2}\alpha_1 (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) \, d\omega.$$

α_1 ist hier $\frac{\alpha}{4\pi r^3}$, wo α die totale Polarisierbarkeit des Ions bedeutet. Wir nehmen hier also an, daß das betrachtete Element in allen Richtungen gleichmäßig polarisierbar ist.

Die totale Polarisationsarbeit wird also

$$A = \tfrac{1}{2}\alpha_1 \oint (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2) \, d\omega.$$

In den Ausdrücken E_x^2, E_y^2 und E_z^2 treten erstens je n quadratische Glieder auf. In dem Integral geben sie zusammen die n Werte

$$\oint \frac{1}{(X_n - x)^2 + (Y_n - y)^2 + (Z_n - z)^2} \, d\omega.$$

Es sind dies die Werte, die jede Ladung geben würde, wenn sie allein anwesend wäre. Wir wollen diesen Wert mit A_0 angeben. Die

weiter auftretenden Doppelprodukte geben die Wechselwirkung zwischen je zwei Ladungen. Da alle Ladungen sich in dem gleichen Abstand a vom Zentrum des polarisierten Ions befinden, hängt also dieser Wert nur noch von dem Winkel ab, den die Verbindungslinien der beiden Ladungen mit dem Zentrum des polarisierten Ions einschließen. Nennen wir den Energiebetrag, der von dieser Wechselwirkung herrührt, A_ψ, so ist allgemein die totale Polarisationsarbeit

$$A = n A_0 + 2 c_1 A_{\psi_1} + 2 c_2 A_{\psi_2} + 2 c_p A_{\psi_p}.$$

Die Koeffizienten c_k sind einfach gleich der Zahl der Ladungspaare, deren Verbindungslinien den Winkel ψ_k einschließen.

Wenn es also gelingt, für ein willkürliches ψ den Wert A_ψ zu berechnen, so ist das Problem allgemein gelöst.

A_ψ kann man nun leicht finden, wenn man das Koordinatensystem so wählt, daß die beiden Ladungen die Koordinaten $(p\,q\,o)$ und $(-p\,q\,o)$ haben, wo dann

$$p = a \sin \tfrac{1}{2}\psi,$$
$$q = a \cos \tfrac{1}{2}\psi.$$

Wir finden dann:

$$A_\psi = \frac{1}{2}\alpha_1 e^2 \oint \frac{(p-x)(-p-x) + (q-y)^2 + (-z)^2}{\sqrt{(p-x)^2+(q-y)^2+z^2}^3 \sqrt{(-p-x)^2+(q-y)^2+z^2}^3}$$

und, da $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, $p^2 + q^2 = a^2$,

$$A_\psi = \frac{1}{2}\alpha_1 e^2 \oint \frac{r^2 + q^2 - p^2 - 2qy}{\sqrt{(r^2 + a^2 - 2qy)^2 - 4p^2x^2}^3}\, d\omega.$$

Jetzt führen wir Polarkoordinaten ein:

$$y = r \sin \Theta,$$
$$x = r \cos \Theta \sin \psi, \qquad d\omega = r^2 \cos \Theta\, d\varphi\, d\Theta.$$
$$z = r \cos \Theta \cos \psi,$$

$$A_\psi = \frac{1}{2}\alpha_1 e^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{(r^2 + q^2 - p^2 - 2qr\sin\Theta)\cos\Theta}{\sqrt{(r^2 + a^2 - 2qr\sin\Theta)^2 - 4p^2\cos^2\Theta\sin^2\varphi}^3}\, d\Theta.$$

Durch die Substitution

$$\sin \Theta = s$$

wird das Integral nach Θ auf ein bekanntes zurückgeführt, und die Integration nach φ ist dann weiter auch leicht ausführbar.

Nach einigen Umrechnungen und Einsetzen der Werte von p, q und α_1 findet man:

$$A = \frac{1}{2}\,\alpha\, e^2\, \frac{a^2 \cos\psi - r^2}{\sqrt{(a^2 + r^2)^2 - 4\,a^2\, r^2 \cos^2\frac{\psi}{2}}^{\,3}}.$$

Für $\psi = 0$ wird dieser Ausdruck gleich der Arbeit, die eine einzige Ladung auf ein Ion leistet, also gleich A_0. Man findet

$$A_0 = \frac{1}{2}\,\alpha\, e^2\, \frac{1}{(a^2 - r^2)^2}.$$

Nähert sich r dem Werte Null, so geht der Ausdruck über in den üblichen Ausdruck für die Polarisationsenergie:

$$A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha\, e^2}{a^4}.$$

Wollen wir die Polarisation in einem NaCl-Kristall berechnen, so finden wir, da hier jedes Ion von sechs anderen in einem Oktaeder umgeben ist,

$$A_{\mathrm{NaCl}} = \tfrac{1}{2}\,\alpha\, e^2\,(6\,A_0 + 6\,A_\pi + 24\,A_{\pi/2})$$

und für die anderen Koordinationsgitter

$$A_{\mathrm{ZnS}} = \tfrac{1}{2}\,\alpha\, e^2\,(4\,A_0 + 12\,A_T),$$

$$A_{\mathrm{CsCl}} = \tfrac{1}{2}\,\alpha\, e^2\,(8\,A_0 + 8\,A_\pi + 24\,A_T + 24\,A_H).$$

Unter T ist der Winkel zu verstehen, den die Schwerpunktslinien des Tetraeders miteinander einschließen, unter H der Winkel, den die Raumdiagonalen des Hexaeders miteinander bilden.

Man findet nun, wenn wir $\frac{r}{a} = \beta$ setzen:

$$A_0 = \frac{1}{2}\,\frac{\alpha e^2}{a^4}\,\frac{1}{(1-\beta^2)^2},$$

$$A_\pi = -\frac{1}{2}\,\frac{\alpha e^2}{a^4}\,\frac{1}{(1+\beta^2)^2},$$

$$A_{\pi/2} = -\frac{1}{2}\,\frac{\alpha e^2}{a^4}\,\frac{\beta^2}{\sqrt{1+\beta^4}^{\,3}},$$

$$A_T = -\frac{1}{6}\,\frac{\alpha e^2}{a^4}\,\frac{1+3\beta^2}{\sqrt{(1+\beta^2)^2 - \frac{4}{3}\beta^2}^{\,3}},$$

$$A_H = +\frac{1}{6}\,\frac{\alpha e^2}{a^4}\,\frac{1-3\beta^2}{\sqrt{(1+\beta^2)^2 - \frac{8}{3}\beta^2}^{\,3}}.$$

Die Polarisationsenergie für ein Ion in einem bestimmten Gitter ist also jetzt berechenbar. Falls nur eines der Ionen praktisch deformierbar

ist, ist dieser Ausdruck noch mit N zu multiplizieren, um die Energie pro Grammolekül zu erhalten, sonst müssen für alle Ionen die Ausdrücke summiert werden.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Werte von A für verschiedene Werte von β, für den CsCl-, NaCl- und Zinkblendetypus. Es zeigt sich also, wie schon von vornherein plausibel war, daß die Polarisationsenergie für eine bestimmte Verbindung am größten ist im Zinkblendetypus, kleiner im NaCl-Gitter und am kleinsten im CsCl-Typus, solange β kleiner ist als 0,7. Obwohl größere Werte nicht sehr wahrscheinlich sind, ist es doch nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen in einem CsCl-Gitter die Polarisationsenergie größer sein könnte als in einem anderen Gitter, wo die kürzesten Abstände zwischen den Ionen die gleichen sind.

Tabelle 1.

β	$A_{ZnS} \cdot \frac{2a^4}{ae^2}$	$A_{NaCl} \cdot \frac{2a^4}{ae^2}$	$A_{CsCl} \cdot \frac{2a^4}{ae^2}$
0,0	0	0	0
0,1	0,0014	0,0001	0,000 08
0,2	0,0220	0,0027	0,002 0
0,3	0,114	0,0306	0,025 2
0,4	0,378	0,173	0,124
0,5	0,987	0,674	0,594
0,6	2,29	2,10	2,03
0,7	5,17	5,92	6,12
0,8	13,1	17,4	20,9
0,9	52,3	77,6	100
1,0	∞	∞	∞

Zur exakten Berechnung der Polarisationsenergie ist nun noch der Wert von r erforderlich. Diese Größe genau anzugeben, ist noch nicht möglich; zwar ist für die meisten Ionen die Elektronendichte als Funktion des Abstands vom Mittelpunkt zum Teil nach theoretischen Arbeiten von Linus Pauling*, zum Teil nach Messungen von Havighurst** und anderen ungefähr bekannt, aber nicht die Polarisierbarkeit.

Wir wollen nun versuchen, einen Wert von r so zu bestimmen, daß damit die Verteilung der Alkalihalogenide auf die verschiedenen Gittertypen richtig wiedergegeben wird. Dabei gehen wir zuerst von dem von Goldschmidt aufgestellten Postulat aus, daß die Ionen als harte

* L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927.

** R. J. Havighurst, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 375, 1926; Phys. Rev. (2) **29**, 1, 1927. J. A. Beardew, Phys. Rev. (2) **29**, 31, 1927. M. Bijvoet, A. Claassen und A. Karssen, Versl. Amsterdam **35**, 111, 1926.

Kugeln betrachtet werden können. Ein Teil der Alkalihalogenide wird dann schon aus rein geometrischen Gründen nicht mehr im CsCl-Typus kristallisieren können; beim CsF aber, wo das Ionenradienverhältnis noch CsCl-Struktur zuläßt, soll es dagegen die Polarisationsenergie sein, die hier die NaCl-Struktur stabil macht.

Um die Polarisationsenergie leicht berechnen zu können, entwickeln wir die Ausdrücke für A_{NaCl} und A_{CsCl} in eine Potenzreihe nach β. Es zeigt sich dann, daß man in allen vorkommenden Fällen schon durch das erste Glied die Polarisationsenergie genügend genau wiedergeben kann. Man findet:

$$A_{CsCl} = 32{,}6 \frac{\alpha e^2}{a^4} \beta^6,$$

$$A_{NaCl} = 42 \frac{\alpha e^2}{a^4} \beta^6.$$

Nun können wir zunächst annehmen, daß der gesuchte Radius r mit den von Goldschmidt und Pauling angegebenen scheinbaren Ionenradien zusammenhängen wird; nehmen wir an, daß das Verhältnis $\frac{r}{r_0} = \gamma$, wo r_0 der scheinbare Ionenradius ist, für alle Ionen gleich ist, dann können wir die Polarisationsenergie als Funktion von γ angeben, da die Ionenradien nach Goldschmidt und Pauling, die Polarisierbarkeiten nach Fajans und Joos bekannt sind.

Das CsF kann nur dann im NaCl-Gitter stabil sein, wenn die Differenz der Polarisationsenergien dieser Verbindung im CsCl-Typus und im NaCl-Typus die Differenz der rein elektrostatischen Energien übertrifft. Also gilt

$$A_{CsCl} - A_{NaCl} > E_{NaCl} - E_{CsCl},$$

$$9{,}4 \frac{e^2}{a^4} (\alpha_{Cs} \beta_{Cs}^6 + \alpha_F \beta_F^6) N > (1{,}775 - 1{,}748) \frac{e^2}{a} N,$$

und daraus findet man

$$\gamma > 0{,}73.$$

Wir berechnen nun mit

$$\gamma = 0{,}73$$

für alle Alkalihalogenide die Energiedifferenz zwischen der NaCl- und der CsCl-Struktur. Tabelle 2 gibt diese Werte in Kilogrammkalorien.

Den CsCl-Typus kann man nur dort erwarten, wo die Energiedifferenz negativ ist; dies stimmt allerdings beim CsCl und CsBr, aber beim CsJ schon nicht mehr. Auch sollte das Kaliumfluorid CsCl-Struktur aufweisen; für RbF würde ebenso CsCl-Struktur zu erwarten

sein: Goldschmidt hat aber neuerdings gefunden, daß auch dieses Salz NaCl-Struktur hat.

Tabelle 2.

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	5,85	0,22	— 1,18	?	0,03
Cl	16,8	5,4	0,56	0,12	— 0,52
Br	19	7,3	1,64	0,55	— 0,36
J	22	10,2	4,8	1,9	0,19

Es ist nun sehr merkwürdig, daß die Auffassung, daß die Polarisation allein für den Gittertyp maßgebend sein würde, dasselbe Resultat liefert wie die Auffassung von Goldschmidt, daß das Radienverhältnis bestimmend ist und daß die Polarisation nur einen sekundären Einfluß hat. Es bleibt aber für beide Auffassungen eine große Schwierigkeit bestehen. Berechnet man nämlich die Polarisationsenergien, dann kommt man bei den Salzen mit stark polarisierbaren Ionen zu ganz unmöglichen Werten, wie aus der Tabelle 3, die diese Werte in Kilogrammkalorien angibt, folgt.

Tabelle 3.

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	35	10,6	3,7	?	7,6
Cl	72	29	9,4	7,4	—
Br	84	37	13,8	8,8	—
J	96	48	21	13,8	—

Nun kann dies zum Teil dadurch verursacht sein, daß tatsächlich nicht für alle Ionen γ ungefähr gleich ist: von der Größenordnung 10 kcal wie beim CsF wird aber die Polarisationsenergie wohl doch immer bleiben, und auch dann stimmt z. B. der von Born berechnete Wert der Gitterenergie wieder nicht mehr mit dem aus thermochemischen Größen ermittelten Wert. Vielleicht würden auch kleine Änderungen in den von Goldschmidt und Pauling berechneten Ionenradien die Werte der Polarisationsenergie schon sehr bedeutend ändern.

Nun brauchen wir aber auch nicht mehr mit Goldschmidt anzunehmen, daß die Ionen als harte Kugeln zu betrachten sind. Führt man in die Betrachtungen wieder Ionen ein, deren Abstoßungspotential von der Form B/r^n ist, so werden die Werte der Polarisationsenergie tatsächlich etwas kleiner, zumal wenn man für n den von Born gefundenen und von Lennard-Jones bestätigten Wert 10 einführt. Dies würde

man aber nicht bei den Cs-Salzen machen können, denn nach Hund soll n mindestens gleich 35 sein, damit der CsCl-Typus überhaupt stabil sein kann.

Vielleicht ist bei der oben gegebenen Berechnung auch noch der Umstand in Betracht zu ziehen, daß die Ionen durch die Polarisation nicht mehr kugelsymmetrische Gebilde bleiben. Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß dadurch der Betrag der Polarisationsenergie verringert werden kann. Falls die Ionen merklich deformiert werden, würden aber starke gegenseitige Abstoßungskräfte eintreten können, so daß vielleicht die Gesamtenergie doch kleiner ausfallen könnte als nach der oben gegebenen Berechnung. Es wäre dann aber nicht mehr zulässig, mit einer Abstoßungskraft von der Form b/r^n zu rechnen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juni 1928.

Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1928.)

Es wurden die Erregungsbedingungen und die Struktur der Quecksilberfluoreszenzbanden untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Änderungen der Struktur der Fluoreszenzbanden bei Änderung der Dichte des Quecksilberdampfes auf Reabsorptionswirkungen im Fluoreszenzgefäß beruhen, daß aber die Vernichtung der Fluoreszenz durch starkes Überhitzen des Dampfes auf die Verminderung der Absorptionsfähigkeit der Banden zurückgeführt werden kann. Jede Spektrallinie, die im Absorptionsgebiet des Quecksilberdampfes liegt, erregt die Fluoreszenz, die Struktur des Fluoreszenzspektrums hängt aber von der Erregungsart sehr stark ab. Es wurde im kurzwelligen Ultraviolett eine Fluoreszenzbande beobachtet, die einen diskontinuierlichen Verlauf zeigt und deren Glieder man einzelnen Oszillationszuständen des angeregten Quecksilbermoleküls zuschreiben kann. Eine nähere Diskussion der Resultate der Arbeiten, die den Untersuchungen über Absorptions- und Fluoreszenzspektra des Quecksilberdampfes gewidmet wurden, ermöglicht, eine Zuordnung der Banden zu den $2\,^3P$-Zuständen des Atoms zu finden und aus den Bandenkonvergenzstellen die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls zu etwa 15 kcal zu bestimmen. Es werden auch einige Beobachtungen über den Einfluß der Zusatzgase auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mitgeteilt.

Einleitung. Die Schwierigkeit der Deutung der Träger der Absorptions- und Emissionsbanden des Quecksilberdampfes ist schon lange bekannt. Ein Teil der Banden, die mit mittelstarken Spektralapparaten auflösbar sind, wurde den Verbindungen des Quecksilbers mit Verunreinigungen zugeordnet*, es blieben aber noch solche Banden, die scheinbar ganz kontinuierlichen Verlauf zeigen, die man versuchsweise den Hg_2-Molekülen zuschrieb. Die Unmöglichkeit der Auflösung dieser Banden erklärte man durch die Annahme eines sehr großen Trägheitsmoments des Hg_2-Moleküls; da die c_p/c_v-Bestimmung die Einatomigkeit des Quecksilberdampfes mit großer Genauigkeit bestätigte, so meinte man, daß im Dampf sehr wenige Moleküle verbleiben können, was nichts anderes bedeutet, als daß die Dissoziationswärme der Hg_2-Moleküle sehr klein wäre. Dieser Ansicht widerspricht aber die große Intensität, mit der die Absorptions- und Emissionsbanden des reinen Quecksilberdampfes hervortreten. Sehr auffallend wird diese Erscheinung im Falle der Bandenfluoreszenz, die von Hartley entdeckt und von Wood und Steubing etwas näher untersucht wurde.

---

* K. T. Compton und L. A. Turner, Phil. Mag. **48**, 360, 1924; A. Sołtan, C. R. Soc. Pol. de Phys. **4**, 44, 1925; H. Jeżewski, Bull. Ac. Pol. im Erscheinen.

Im Jahre 1921 untersuchten Wood und Van der Lingen* die Erregungsbedingungen der Quecksilberbandenfluoreszenz. Sie fanden, daß man die Fluoreszenz mit einer Reihe Spektrallinien, die in den Absorptionsgebieten 2560 bis 2537 und 2350 bis 1850 Å liegen, erregen kann und daß die Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Fluoreszenzbanden sich mit der Erregungsart ändern. Um die Fluoreszenz monochromatisch zu erregen, haben sie sich mit der Methode der fokalen Isolierung begnügt. Da diese keine Ansprüche an Genauigkeit befriedigen kann, so wären neue Untersuchungen sehr erwünscht. Das Hauptresultat der Wood und Van der Lingenschen Arbeit bestand aber in der Feststellung der Tatsache, daß die Fluoreszenz nur im destillierenden Dampfe hervortreten kann, wenn die Dichte des Dampfes genügend hoch ist. Diese merkwürdige Erscheinung erklärte man in der Weise, daß das Quecksilber teilweise in Gestalt zweiatomiger Moleküle verdampfe und daß diese Moleküle, die sehr lose gebundene Gebilde sein sollten, nach verhältnismäßig kurzer Verweilzeit beim Stoß in normale Atome zerfallen. Diese Deutung stößt aber auf viele Schwierigkeiten; die größte ist die daß die Bandenabsorption im destillierenden und im gesättigten (der im thermischen Gleichgewicht ist) Dampfe gänzlich dieselbe ist**.

Neuerlich hat Niewodniczański gezeigt***, daß die Destillation keine notwendige Bedingung für das Hervortreten der Fluoreszenz sei, daß der Dampf auch im Gleichgewicht fluoreszenzfähig sei****, und endlich, daß die Destillation keinen Einfluß auf die Intensität der Fluoreszenz habe. Die kleinen Unregelmäßigkeiten in der Intensität kann man auf die Dichteänderungen bei der Destillation zurückführen. Diese Beobachtung hat die Notwendigkeit der Annahme der Anwesenheit der Quecksilbermoleküle im Dampfe, der im Gleichgewicht bleibt, sehr bedeutend verstärkt. Die Wood und Van der Lingenschen Resultate erklärte Niewodniczański in der Weise, daß in die Gefäße, in denen die genannten Autoren die Fluoreszenz beobachteten, beim Abschmelzen kleine Mengen von Wasserstoff hineindiffundiert seien; der Wasserstoff, der die Fluoreszenz sehr stark

---

* Astrophys. Journ. **54**, 149, 1921.

** Was H. Niewodniczański auf der II. polnischen Physikerversammlung in Krakau im Jahre 1924 ausdrücklich hervorhob. Auch hat J. Tate etwas später von ihm unabhängig analoge Beobachtungen ausgeführt [Phys. Rev. **25**, 110 (A), 1925].

*** Nature **117**, 555, 1926; **118**, 877, 1926; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 31, 1927.

**** Im Cd-Dampf wurde unter diesen Bedingungen schon früher die ultraviolette von Van der Lingen (ZS. f. Phys. **6**, 403, 1921), die sichtbare Fluoreszenzbande von Kapuściński (siehe Anm. **, S. 659) beobachtet.

schwächt*, wird beim Hinüberdestillieren des Quecksilbers mitgerissen und somit ein Teil des Gefäßes vom Wasserstoff befreit und fluoreszenzfähig. Ganz ähnlich könnte man die Verstärkung der Cadmiumfluoreszenz bei der Destillation, die von Kapuściński** beobachtet wurde, erklären. Obwohl die Kapuścińskische Arbeit mit großer Sorgfalt ausgeführt wurde, muß man diese Frage durch die Pringsheim und Tereninsche Arbeit*** und Beobachtungen des Verfassers als endgültig entschieden ansehen. Einige vom Verfasser angestellte Versuche weisen auf einen Einfluß der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers hin, der aber wahrscheinlich von einer etwas anderen Art ist.

Im zweiten Teile der Arbeit zeigte Niewodniczański, daß die Struktur der Fluoreszenzbanden stark von der Dichte des Dampfes abhängt; er meint, daß diese Änderungen ganz reell sind, d. h. daß sie nicht Reabsorptionserscheinungen, sondern wirkliche Veränderungen der Emissionsbedingungen der Moleküle darstellen. Ganz ähnlich meint Lord Rayleigh****, der die Abwesenheit der Resonanzlinie 2537 Å (bei der Al-Funkenerregung) bei höheren Dichten nicht als Umkehr der Spektrallinie, sondern als ein wirkliches Nichtvorhandensein der 2537 Å-Strahlung im fluoreszierenden Dampfe betrachtet. Die angedeuteten Veränderungen der Struktur weisen sehr stark alle charakteristischen Züge der Umkehr durch Reabsorption auf und deshalb hielt ich es für wünschenswert, nochmals diese Frage zu studieren; vorwegnehmend können wir sagen, daß die Niewodniczańskische Meinung von mir nicht bestätigt wurde. Auch ein weiterer Punkt der Niewodniczańskischen Arbeit, der die Unabhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Überhitzungsgrad des Dampfes betrifft, erfordert einige Berichtigungen, die mit der von Franck und Grotrian† beobachteten Erscheinung der Vernichtung der Bandenabsorption bei 2540 Å bei Überhitzung des Dampfes im Zusammenhang stehen. Wie ich unten zeigen werde, war der Grad der Überhitzung, der von Niewodniczański angewandt wurde, zu klein, um

---

* W. Steubing (Phys. ZS. **10**, 787, 1909) und Niewodniczański (l. c.) beobachteten nur die Auslöschung der Fluoreszenz durch kleine Mengen Luftzusatz, der Einfluß des Wasserstoffs wurde aber von Pringsheim und Terenin (siehe Anm. ***) und vom Verfasser studiert (analoge Beobachtungen im Cadmiumdampf machte Kapuściński, l. c.).

** Nature **116**, 170, 863, 1925; C. R. Soc. Pol. de Phys. **5**, 51, 1925; **8**, 5, 1927.

*** ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928.

**** Proc. Roy. Soc. **111**, 456, 1926.

† ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

die Vernichtung der Bandenabsorption im Erregungsgebiet der Fluoreszenz beobachtbar zu machen.

Die von Franck und Grotrian beobachtete Erscheinung wurde von ihnen und von Koernicke* zur Bestimmung der Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls ausgenutzt, dabei ergab sich, daß die Hg_2-Moleküle sehr lose gebundene Gebilde darstellen. Dies konnte als eine Bestätigung der von Born und Franck** ausgesprochenen Ideen gelten. Einige Beobachtungen aber, die von Meyer*** und von v. Keussler**** gemacht worden sind, zeigen etwas ganz Verschiedenes: noch bei Zimmertemperatur müssen ganz beträchtliche Mengen der Quecksilbermoleküle im Dampf verbleiben. Auch die in letzter Zeit entdeckte Struktur der Quecksilberbanden bestätigt Born und Francks Ansichten nicht.

Als es Van der Lingen† gelang, die Grobstruktur einer ultravioletten Fluoreszenzbande des Cadmiumdampfes, deren Glieder einzelnen Oszillationszuständen des Cadmiummoleküls von Kapuściński zugeschrieben wurden, nachzuweisen, dürfte man erwarten, daß eine analoge Bandenstruktur in den Quecksilberbanden auftreten könne. Erfreulicherweise fand Lord Rayleigh†† eine wellenförmige Struktur der Emissionsbande bei 2650 Å, etwas später gelang es ihm, in demselben Gebiet eine analoge Struktur im Absorptionsspektrum nachzuweisen†††, die aber eine andere Konvergenzstelle als die vorige hat (Lord Rayleigh sieht große Schwierigkeiten der theoretischen Deutung dieser Erscheinung), und auch einige kleine Absorptionsbanden zu finden, die sich mit den zwei Woodschen und drei von Grotrian in Emission beobachteten überlagern und eine Bandenkonvergenzstelle bei 2240 Å aufweisen. Es zeigte sich, daß die bisher beobachtete Abwesenheit der Struktur nur auf der Benutzung zu kurzer Absorptionsröhren bestand. Lord Rayleigh ordnet die 2650 Å-Bande dem metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand des Quecksilberatoms, die Bande 2540 Å dem $2\,^3P_1$-Zustand zu. Weiter vermutet er, daß seine kleinen Absorptionsbanden im fernen Ultraviolett im langwelligen Teil bis 2345 Å reichen, und ordnet auf Grund der entdeckten Abhängigkeit des Vor-

* ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.
** Ebenda **31**, 411, 1925.
*** Ebenda **37**, 639, 1926.
**** Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.
† l. c.
†† Proc. Roy. Soc. **114**, 620, 1927.
††† Ebenda **116**, 702, 1927. Diese Absorptionsbanden wurden auch im hiesigen Institut von H. Jeżewski beobachtet.

kommens der Emissionsbande bei 2345 Å von der verbotenen Quecksilberlinie $1\,^1S_0 - 2\,^3P_2$ (2270 Å)* seine Absorptionsbanden dem $2\,^3P_2$-Zustand des Atoms zu. Aus der Bandenkonvergenzstelle dieser kleinen Banden berechnet er die Dissoziationswärme des Hg_2-Moleküls und bekommt eine Zahl, die nur wenig von Koernickes Zahl 1,4 $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ abweicht.

Man stößt aber bei Lord Rayleigh auf einen Widerspruch, wenn man die Dissoziationswärme aus der Konvergenzstelle (etwa 2500 Å) der bei 2650 Å beobachteten Absorptionsbanden berechnet (die Emissionsbanden können doch den höheren Oszillationszuständen des normalen Moleküls oder gänzlich dem angeregten Molekül angehören). Wenn wir aber diese Banden dem $2\,^3P_1$-Zustand zuschreiben wollten, so müßten wir mit den Erfahrungstatsachen in Widerspruch kommen. Es tritt noch weiter die Schwierigkeit der Deutung der Bande bei 2100 Å auf, da man die Bande bei 1850 Å wahrscheinlich dem $2\,^1P$-Zustand des Atoms zuschreiben muß, und auch die Frage nach der Bande, die dem $2\,^3P_1$-Zustand angehören soll, bleibt unbeantwortet.

Die angedeuteten Schwierigkeiten konnten von uns umgangen werden, dank einer Struktur der kurzwelligen Fluoreszenzbande, die von Steubing entdeckt und vom Verfasser eingehend untersucht wurde. Eine nähere Diskussion der Resultate wird eine widerspruchslose Zuordnung der konvergierenden Bandensysteme zu den $2\,^3P$-Zuständen des Atoms ermöglichen und für die Dissoziationswärme des Hg_2-Moleküls eine viel größere Zahl ergeben, als bisher angenommen wurde. Das letzte ist aber in guter Übereinstimmung mit einer Reihe von Beobachtungen, von denen wir schon gesprochen haben; auch für Cd_2-Moleküle bekommt man aus der Bandenkonvergenzstelle eine Dissoziationswärme, die nicht viel größer ausfällt**.

Eine große Anzahl widersprechender Angaben finden wir in der Literatur im Anschluß an die Frage nach dem Einfluß der Zusatzgase auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes***. Einige Resultate meiner

---

* T. Takamine, ZS. f. Phys. **37**, 72, 1926; Lord Rayleigh, l. c. Die Beobachtungen des Verfassers in der Fluoreszenz und von Venkatesachar (Proc. Roy. Soc. **117**, 11, 1927) und H. Jeżewski (im Erscheinen) in Entladungen bestätigen diese Anschauung nicht.

** 23 kcal pro Mol nach einer freundlichen Angabe von H. Jabłoński; eine etwas größere Zahl wurde neuerdings von ihm nach einer anderen Methode gewonnen.

*** Eine teilweise Klärung dieser Frage finden wir bei Pringsheim und Terenin, l. c.

Arbeit, die die Klärung dieser Fragen zum Ziel hat, werden hier mitgeteilt, die Beschreibung der Apparatur und nähere Angaben hoffe ich in nächster Zeit an anderer Stelle zu veröffentlichen.

§ 1. Reabsorptionserscheinungen in der Fluoreszenz. Unsere Versuchsanordnung, mit der ich die Fluoreszenz des gesättigten Quecksilberdampfes beobachtete, war die folgende: Ein zylinderförmiges Quarzgefäß, das durch planparallele Quarzfenster abgeschlossen war, wurde nach sorgfältigem Waschen eine Woche lang geheizt (über 700° C) und ausgepumpt, danach wurden, ohne das Gefäß von den Diffusionspumpen abzusperren, einige Kubikzentimeter flüssiges Quecksilber hineindestilliert, das Gefäß mit einem Lichtbogen oder einer Sauerstoffleuchtgasflamme zugeschmolzen und in der Mitte eines Asbestofens, der mit Nichromdraht bewickelt war, an kleinen Quarzstäbchen aufgehängt. Der zylinderförmige Ofen, dessen Wicklung mit Wechselstrom geheizt war, hatte kleine Löcher, die die Beobachtung, die Einführung eines Quecksilberthermometers, dessen Skale bis 550° C reichte, und das Einlassen des erregenden Bündels unter kleinem (20°) oder rechtem Winkel zur Beobachtungsrichtung gestatteten. Der Innendurchmesser des Ofens war 8 cm groß, d. h. etwa viermal größer als der Durchmesser des Quarzgefäßes, um möglichst einheitliche Temperatur im Ofen zu bekommen.

Die Fluoreszenz wurde mit einem Funken, der mit einem Transformator von etwa 6 kV betrieben und parallel mit einigen Kondensatorplatten geschaltet wurde, ohne Benutzung der Quarzlinsen erregt und mit einem kleinen Quarzspektrographen von Fuess photographiert. Am meisten haben wir Lumière-Platten benutzt (Opta, Orthochromatiques S. E. und Grands Instantanés), die Plattensorte wurde gewählt in Abhängigkeit von der Art der gesuchten Einzelheiten. Die Expositionszeiten wurden zwischen 6 und 50 Stunden gewählt.

In den bisher veröffentlichten Arbeiten beschäftigte man sich mit der Fluoreszenz bei nicht zu hohen Dichten; ich sah es als wünschenswert an, ergänzende Versuche auszuführen. Ich habe daher eine Anzahl Aufnahmen bei verschiedenen anregenden Quellen gemacht, indem die Beobachtungsrichtung rechtwinklig zum Erregungsbündel lag, und die Aufnahmen miteinander verglichen. Man bemerkt weitgehende Änderungen in der Struktur der Banden; ich werde sie nur im Falle der Cd-Funkenerregung näher beschreiben, da bei anderen Anregungen die Änderungen ganz analog verlaufen. Bei 250° C sieht man die Banden mit Maximis bei 4850, 3300, 2540 (unsymmetrische, scharf von der kurzwelligen Seite begrenzte Bande) und die 2348 bis 2144 Å-Bande, die ich näher

in § 2 besprechen werde. Bei Erhöhung der Temperatur wachsen alle Banden an Intensität und Breite; die 2540 Å-Bande jedoch stärker nach der langwelligen Seite, wo sie mit dem kurzwelligen Teil der 3300 Å-Bande verschmilzt. Dies sieht man in Fig. 1 (und auch in Fig. 4), auf der außer den Fluoreszenzbanden noch einige stärkere gestreute Funkenlinien, die nicht bezeichnet wurden, hervortreten*. Gleichzeitig fängt die Bande von der kurzwelligen Seite an zu verschwinden, es bleibt aber ihr kurzwelligster Teil, der bei etwas kürzeren Wellenlängen als die Absorptionslinie 2537 Å liegt, bis etwa 2530 Å reicht und bei höheren Dampfdichten von der langwelligen Seite her verschwindet**. Es macht also den Eindruck, als ob aus der Bande, die von 2530 bis 2900 Å reicht, ein schmales Gebiet, das die Linie 2537 Å und die Bande 2540 Å nahe umgibt, durch Absorption im Quecksilberdampf herausgeschnitten wurde. Diese Erscheinung kann man in der Fig. 1 deutlich sehen.

Ganz analog verlaufen die Änderungen in der Bande 2345 Å, die etwas weiter von der Gruppe der Banden 2300 bis 2144 Å entfernt

Fig. 1.
Zn + Funkenerregung.

liegt: diese Bande beginnt von der kurzwelligen Seite her zu verschwinden, so daß sie bei größeren Dichten etwas aus ihrer Lage nach langen Wellen verschoben erscheint, ein Verhalten, das von Lord Rayleigh*** im Spektrum einer Entladung bemerkt wurde. Die Gruppe der neun Banden 2300 bis 2144 Å, die mit abfallender Intensität nach kurzen Wellenlängen etwas über 2144 bis 2126 Å und nach langen Wellenlängen von 2300 Å über die 2345 Å-Bande hinaus bis etwa 2400 Å reicht, verschwindet von 2345 Å an in der Richtung nach den kurzen Wellenlängen (Woodsche Absorptionsbande) und viel schwächer von der kurzwelligen (2130 Å) Seite. Bei einer Temperatur von etwa 330° C verschwindet der

* In der Fig. 1 haben wir eine Aufnahme der Fluoreszenz bei Zn-Funkenerregung, die mit einem mittelgroßen Spektralapparat gewonnen wurde. Ich werde aber weiter zeigen, daß die Veränderungen bei den beiden Erregungen (Cd und Zn) ganz ähnlich sind.

** Eine analoge Beobachtung bei Al-Funkenerregung macht Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. **111**, 456, 1926). Diese Tatsache scheint nicht allgemein bekannt zu sein (vgl. O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928).

*** Proc. Roy. Soc. **116**, 702, 1927.

langwellige Teil der 2540 Å-Bande fast gänzlich, gleichzeitig aber wächst der langwellige Teil der 2300 Å-Bande und der 2345 Å-Bande (die bei 2350 Å begrenzt ist) nach langen Wellen hin, bis sie mit dem kurzwelligen Teil der 2540 Å-Bande verschmilzt und eine scheinbar neue unabhängige Bande (2350 bis 2530 Å) ergibt, eine Bande, die einen ganz kontinuierlichen Verlauf aufweist.

Diese Bande, die zusammen mit dem Reste der kurzwelligen Bande bei 400° C verschwindet, wurde von H. L. Natanson jun. im hiesigen Institut in der Fluoreszenz des Quecksilber-Cadmiumdampfgemisches beobachtet; etwas später wurde die Anwesenheit dieser Bande in der Fluoreszenz des reinen Quecksilberdampfes von mir nachgewiesen*. Da aber das Cadmiumfunkenspektrum einen starken kontinuierlichen Untergrund hat, entstand die Frage, ob die neuentdeckte Bande nicht als zerstreuter kontinuierlicher Untergrund gelten könne. Dies müssen wir für unwahrscheinlich halten, weil auf denselben Platten, auf denen die Bande hervortritt, keine Spuren des Untergrundes bei niedrigeren Dichten und unter im übrigen gleichen Bedingungen festgestellt wurden; auch die Intensitätsverhältnisse weisen auf seine Quelle hin: das schwache Maximum dieser Bande liegt bei 2350 Å, der kontinuierliche Untergrund des Cd-Funkens ist aber im kurzwelligen Teil viel schwächer als im langwelligen. Das Auftreten der Bande hat an sich nichts Verwunderliches, da sie im Absorptionsgebiet des Quecksilberdampfes hervortritt, dies aber wäre, wie ich weiter unten (§ 4) zeigen werde, gerade zu erwarten.

Wenn wir zu noch höheren (als 400° C) Temperaturen übergehen wollen, so treten viele versuchstechnische Schwierigkeiten auf. Das Erregungsbündel verkürzt sich sehr stark (bis etwa 1 mm bei 500° C), weiter in das Gefäß dringen nur Spuren des Bündels ein, die eine schwache Fluoreszenz erzeugen. Wir haben aber bestätigt, daß die Bande 4850 Å bis 550° C ohne Veränderungen bleibt, die 3300 Å-Bande jedoch von der kurzwelligen Seite her zu verschwinden beginnt.

Die Veränderungen der Fluoreszenzbanden mit der Dichte des Dampfes bei Zn- und Al-Funkenerregung scheinen den vorherigen ganz analog zu sein; die Bande 2530 bis 2350 Å erscheint aber nicht. Der langwellige Teil der Banden 2345 bis 2000 Å reicht bei Al bis 2400 Å, bei Zn-Funkenerregung bis 2380 Å.

Die hier beschriebenen Beobachtungen haben den Eindruck gemacht, als ob alle Strukturveränderungen der Fluoreszenzbanden nicht reell

* Da die Plattenschwärzungen schwach sind, gebe ich hier die diesbezüglichen Aufnahmen nicht wieder.

seien, und daß sie als reine Reabsorptionserscheinungen im Dampfraume gedeutet werden können; daß weiter die Absorption im Zusammenhang mit dem Zuwachs der Zahl der fluoreszenzfähigen Teilchen (Fluoreszenzintensität) auf das Verschwinden einiger, das Hervortreten der anderen Teile des Bandenspektrums bestimmend wirkt. Daß man auch bei kleineren Dichten an allen Stellen des Spektrums, wo bei höheren die Fluoreszenz hervortritt, eine Emission beobachten kann, habe ich bei sehr langen Expositionszeiten bestätigt. Eine solche Aufnahme haben wir in Fig. 4, wo man bemerken kann, daß das ganze Fluoreszenzspektrum bei Al-Funkenerregung noch bei 230° C hervortritt. Um der Reabsorption soweit wie möglich zu entgehen, habe ich das Erregungsbündel unter einem stumpfen Winkel zur Beobachtungsrichtung eingestellt, so daß dieser Teil des Gefäßes, der beobachtet wurde, von hinten beleuchtet

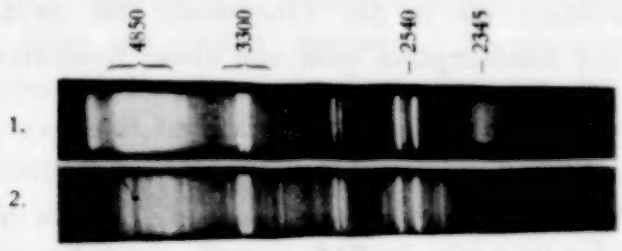


Fig. 4.
1. Fluoreszenz bei 420° C. 2. Zn-Funken.

wurde und der fluoreszierende Quecksilberdampf sich unmittelbar an der beobachteten Gefäßwand befand. Mit solcher Anordnung konnte ich die nichtumgekehrte Bande 2540 Å und die Banden 2345 bis 2000 Å bis zu einer Temperatur, die ein wenig höher als 400° C war, verfolgen. Um bei noch höheren Dichten die ultravioletten Banden zu beobachten, ging ich zur Beleuchtung unter einem kleinen Winkel (etwa 20°) zur Beobachtungsrichtung über (die letztere blieb aber zum Quarzfenster normal). Einige Schwierigkeiten bietet hier die zu große Intensität, mit der das gestreute Funkenlicht auf den Aufnahmen hervortritt (wahrscheinlich stammt es von der ein wenig mattierten Quarzoberfläche), dies läßt aber eine Verlängerung der Expositionszeiten nur bis 50 Stunden zu. Ich habe jedoch einige Aufnahmen bekommen, die ausdrücklich zeigen, daß wir es in diesem Falle mit einer Reabsorptionserscheinung zu tun haben. In Fig. 2 sehen wir bei einer Temperatur von 420° C und bei Zn-Funkenerregung die Banden 4850, 3300, 2540 und 2345 bis 2100 Å; die Bande 2540 Å zeigt eine sehr schwache Umkehr, die nur bei Vergrößerung des Bildes sichtbar wird; die 2345 Å-Bande behält ihre unverschobene Lage. Weiter (Fig. 3) sieht man, daß bei Cd-Funkenerregung und bei der Temperatur

520° C* noch schwache Spuren der 2540 Å-Bande hervortreten. Bei noch höheren Dichten verschwinden jedoch die Banden auch bei unserer Versuchsanordnung völlig; der Grund dieses Verschwindens ist klar: die Wellenlängen, die vom Quecksilberdampf emittiert werden, sind viel stärker absorbiert als die der erregenden Quelle; das Fluoreszenzbündel dringt in den Dampf relativ zu tief ein.

Alle Beobachtungen führen uns daher zu der Behauptung, daß die Veränderungen in den Fluoreszenzbanden, die bei Änderung der Dichte des Quecksilberdampfes hervortreten, im größten Teil als Reabsorptionserscheinungen gedeutet werden können**. Nur die Emissionsfähigkeit der Atome, die sich im $2\,^3P_1$-Zustand befinden und wahrscheinlich von zerfallenden angeregten Molekülen stammen (siehe § 4), kann zum Teil durch Stöße zweiter Art vernichtet werden***; der Effekt der Vernichtung der Resonanzlinie in der Fluoreszenz bei größeren Dichten kann also außer der Reabsorption auch von dieser Erscheinung stammen.

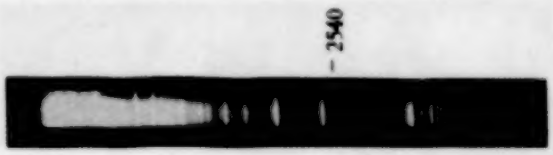


Fig. 3.

Welche Rolle die so entstandenen $2\,^3P_0$-Atome beim Auftreten des Fluoreszenzmaximums bei 2650 Å spielen können, werde ich später zeigen (§ 4).

Wir sehen also, daß die Niewodniczańskische Ansicht nicht bestätigt ist. Auch eine Beobachtung Jabłońskis****, daß die Ausbeute der Anregung des sichtbaren Tripletts in der Cadmiumdampffluoreszenz auf Kosten der Anregung der Bandenfluoreszenz im fernen Ultraviolett mit der Dichte des Dampfes wächst, kann vielleicht gänzlich als eine Reabsorptionserscheinung in der kurzwelligen Bande gedeutet werden. Die hier beschriebenen Beobachtungen zeigen weiter, daß die Verschiebung der Emissionsbanden relativ zur Absorptionsbande, was Lord Rayleigh bemerkt hat, als eine analoge Erscheinung gelten kann, eine Erscheinung, die bei stark asymmetrischen Banden sehr stark

* Der Dampfdruck wird dann einige Atmosphären hoch.

** Wir sprechen hier nicht von sehr niedrigen Dichten, wo neue Ursachen hinzukommen, die mit kleiner Stoßzahl im Zusammenhang stehen. Siehe Pringsheim und Terenin, l. c.

*** W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.

**** ZS. f. Phys. **45**, 878, 1927; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 175, 1927.

hervortreten muß. Dies betrifft aber die konvergierende Bande des 2600 bis 2900 Å-Gebiets nicht, da dort zu große Differenzen vorkommen; wahrscheinlich gehören die Emissionsbanden den höheren Oszillationszuständen des nichtangeregten Moleküls an, welche Vermutung durch die Lage ihrer Konvergenzgrenze verstärkt wird (da die Grenze der Absorptionsserie nach kürzeren Wellenlängen liegt).

§ 2. Erregungsbedingungen und Struktur der Fluoreszenzbanden. Wir werden jetzt die Erregungsbedingungen und die Struktur der Fluoreszenzbanden näher betrachten. Da ich in § 1 gezeigt habe, daß die Fluoreszenzbanden von der Dichte des Quecksilberdampfes in hohem Grade unabhängig seien, so kann man sie bei verschiedenen Erregungsarten nur bei einer einzigen Temperatur, bei der die Banden am besten hervortreten, miteinander vergleichen. Ich werde meine Betrachtungen von dem langwelligen kontinuierlichen Bandenkomplex (mit den Maximis bei 3300 und 4850 Å) beginnen. Es ist interessant, daß dieser Bandenkomplex bei allen benutzten Erregungsarten, bei denen die Bandenfluoreszenz hervortritt, herauskommt, die Lage der breiten Maxima und des Minima bei 3600 Å dabei unverändert bleibt (was Wood und Van der Lingen wie auch Niewodniczański bemerkt haben), nicht aber ihre relativen Intensitäten. Man sieht auf einigen Aufnahmen des Nachleuchtens im Quecksilberbogen von Lord Rayleigh*, daß die 3300 Å-Bande stärker als die sichtbare Bande hervortritt; in der Fluoreszenz bekommt man aber das Gegenteil**. Die Differenz erscheint bei Zn- und Cd-Funkenerregung viel stärker, als bei Al-Funkenerregung. Lord Rayleigh vermutet einen innigen Zusammenhang dieser Banden mit dem $2\,^3P_1$-Zustand des Atoms, dies aber ist mir unwahrscheinlich, weil der Al-Funken, der relativ viel stärker die Resonanzlinie und die 2540 Å-Bande als die anderen Funken erregt, die langwellige Bande viel schwächer erregt als die Zn- und Cd-Funken. Die Durchführung einer Zuordnung der Banden zu den Zuständen des Moleküls oder des Atoms ist sehr schwierig und heute noch undurchführbar.

Eng mit den beschriebenen Banden hängt die breite 2650 Å-Bande zusammen; wie bekannt ist, zeigt sie einen anderen Charakter als die vorigen Banden***. Diese Bande tritt bei Erregung mit der Strahlung

---

* Siehe Anm. ††, S. 660.

** Vielleicht rührt dieser Unterschied von der Verschiedenheit der benutzten Plattensorten her.

*** Sie besitzt eine Bandenstruktur und tritt bei höheren Dichten als Absorptionsbande hervor.

einer gekühlten und nichtgekühlten Quecksilberbogenlampe hervor; ich glaubte früher, daß sie bei der Funkenerregung nicht vorkomme, es gelang aber, sie nach langer Expositionszeit zu erhalten; ihre Intensität ist gänzlich von der Intensität der 2540 Å-Bande (die Resonanzlinie einbezogen) abhängig: sie wächst mit der Intensität der 2540 Å-Bande an. Da bei Cd- und Zn-Funkenerregung die 2540 Å-Bande relativ schwach ist, so erscheint die Bande bei diesen Erregungsarten sehr schwer auf den Platten; bei Al-Funkenerregung ist sie viel stärker, und man kann sie auf der Aufnahme 3, Fig. 4 deutlich sehen.

Diese 2650 Å-Bande tritt als ein Buckel auf der langwelligen Seite der asymmetrischen 2540 Å-Bande hervor. Die letztere Bande kommt bei allen kurzwelligen Anregungen immer heraus. Da sie eine Absorptionsbande ist, so suchte ich die Intensitätsverhältnisse der 4850 und 3300 Å-Banden bei Erregung in dieser Bande zu betrachten*. Da die Zn- und Cd-Funken nicht weit nach langen Wellen liegende starke Spektrallinien haben, so habe ich versucht, mit diesen Linien die Fluoreszenz monochromatisch zu erregen. Da der Quarzmonochromator das erregende Strahlungsbündel zu stark schwächt, so habe ich ein Filter aus konzentrierter Äthylendiamin-Wasserlösung, das alle Wellenlängen bis 2450 Å völlig absorbierte, benutzt**. Bei der Temperatur von 240° C konnten wir die Fluoreszenz noch nicht bemerken, wenn ich aber die Dichte des Dampfes erhöhte, so daß die Funkenlinien (2558 Å Zn und 2573 Å Cd) merklich absorbiert wurden (was ich mittels Absorptionsaufnahmen kontrolliert habe), so tritt die grüne Fluoreszenz schwach hervor, ihre Intensität wächst mit der Dichte des Dampfes. Es wäre sehr interessant, zu prüfen, ob die 2650 Å-Bande bei solcher Erregungsart hervortritt; diese Frage muß ich offen lassen, da ich keine gute Aufnahme bekommen konnte. Bei längerer Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte zersetzt sich die Substanz des Filters und beginnt die kurzwelligen Strahlen durchzulassen; auch kommt die starke Einwirkung der Reabsorption in dem 2650 Å-Gebiet hervor. Wenn wir an Stelle des Filters ein Uviolgläschen bringen, so bekommen wir dieselbe, aber etwas geschwächte Fluoreszenz; auch bei Einführung eines Mikroskopdeckgläschens in den Weg der erregenden Strahlen verschwindet die grüne Fluoreszenz bei höheren Dichten des Dampfes nicht völlig. Wie ich geprüft habe, läßt das Deckgläschen

* Die Fluoreszenz bei Erregung mit der 2558 Å-Zn-Linie haben Wood und Van der Lingen beobachtet.

** Für die Überlassung des Äthylendiamins bin ich H. Jabłoński Dank schuldig.

die 2558 Å-Linie schwach hindurch. Mittels dieser Filter (Äthylendiamin und Uviol) habe ich mich überzeugt, daß das Intensitätsverhältnis der 4850 und 3300 Å-Banden bei solchen Anregungsarten dasselbe, und demjenigen, das bei Quecksilberbogenbeleuchtung hervortritt, gleich ist.

Da das Hervortreten der 2350 bis 2530 Å-Fluoreszenzbande bei der Cd-Funkenerregung mit der Absorption der im Gebiet 2260 bis 2330 Å liegenden Cd-Linien zusammenzuhängen scheint (§ 4), so habe ich zur Absonderung der kurzwelligeren Strahlung wieder das Äthylendiaminfilter benutzt*. Ich habe aber noch keine ganz überzeugende Aufnahme bekommen, da auch in diesem Falle die lange Expositionsdauer Schwierigkeiten bietet.

Die ersten Aufnahmen, die etwa acht Stunden dauerten, zeigten, daß wir mit einer starken Beeinflussung der Gestalt des kurzwelligen Bandenkomplexes, der von 2350 Å nur bis 2200 Å deutlich zu verfolgen war, von der Erregungsart zu tun haben. Gleichzeitig habe ich bei Cd-Funkenerregung eine charakteristische Bandenstruktur in der Gegend von 2280 bis 2200 Å bemerkt: fünf Banden, deren gegenseitige Entfernung nach kurzen Wellenlängen zu abnimmt**. Um die erwähnte Bandenstruktur besser zu erforschen, wurden die Platten für die fernen Ultravioletttstrahlen nach der Duclaux und Jeantetschen Methode mit Transformatorenöl sensibilisiert. Um möglichst der Reabsorption zu entgehen, habe ich eine niedrigere Temperatur (240° C) gewählt; bei Zn- und Cd-Funkenerregung wurde auch bei höheren Temperaturen (etwa 320° C) gearbeitet, ohne daß die hier mitgeteilten Resultate Veränderungen erfuhren. Die Aufnahmen, die etwas länger exponiert wurden, ergaben die folgenden Resultate:

Bei der Cd-Funkenerregung bekommt man eine schmale und schwache 2345 Å-Bande, etwas weiter steigt die Schwärzung an, bis sie bei 2277 Å das Maximum erreicht und von da nach kurzen Wellenlängen eine Reihe von Maximis durchläuft (9 bis 2144 Å, wo die starke Cd-Funkenlinie liegt). Man kann die Fluoreszenzbande noch weiter bis 2100 Å verfolgen, doch kann man dort keine Spuren der Bandenstruktur entdecken, vielleicht sind die zu schwachen Plattenschwärzungen daran schuld (Aufn. 1, Fig. 4).

---

* Daß das Filter ganz zuverlässige Resultate ergibt, hat H. Jabłoński gezeigt (l. c.).

** Diesem Bandensystem ähnelt sehr auffallend die von Steubing bei Al-Funkenerregung beobachtete Bandenserie. Da es Wood und Van der Lingen nicht gelang, die Steubingsche Serie zu finden, so hatte ich keine Hoffnung, sie zu bekommen.

Bei Zn-Funkenerregung bleibt die 2345 Å-Bande unverändert, das Hauptmaximum aber verschiebt sich etwas nach langen Wellen und die Bande reicht viel weiter nach kurzen Wellenlängen (etwas weiter, als die letzte Zn-Linie 2026 Å liegt). Es tritt eine Anzahl von Banden, die nach kurzen Wellenlängen zu konvergieren scheinen, hervor; sie sind im kurzwelligen Teil schwer voneinander zu trennen, da der Spektrographenspalt zu breit war (ihrer kleinen Intensität wegen) (Aufn. 2, Fig. 4). Bei Al-Funkenerregung rückt das Hauptmaximum noch weiter nach langen Wellen; die ganze Bande ist viel schwächer als bei den vorigen Anregungsarten (relativ zur 2540 Å-Bande), die kleine 2345 Å-Bande ist aber relativ sehr stark *; zwischen den Wellenlängen 2322 Å und 2064 Å kann man 22 Banden aufzählen (die schon von Steubing beobachtet

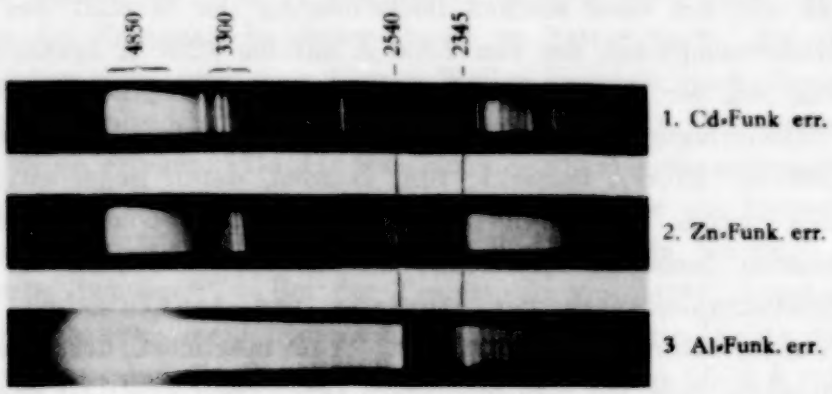


Fig. 4.

wurden), deren Lage aber eine andere als die der vorher beschriebenen (Zn) ist (vgl. Aufn. 3, Fig. 4). Auch ihre Entfernungen verringern sich nicht so schnell nach der kurzwelligen Seite; doch kann man die letzten Banden ihrer geringen Schwärzung wegen nicht gut sehen. Die Bande endigt bei der 2026 Å-Al-Funkenlinie; vielleicht aber reicht sie viel weiter, das Ende ist durch die Absorption des Spektrographenquarzprismas vorgetäuscht **. Ich habe die Banden auf einem Komparator soweit wie möglich sorgfältig verfolgt und die Resultate der Messungen und Rechnungen (nach der Dispersionskurve des Quarzprismas) in einer Tabelle zusammengestellt. Da die Banden keine asymmetrische Struktur aufweisen, so wurde bei den Messungen der Mikrometerfaden auf die Mitte der Banden eingestellt. Die Wellenlängen der 5 bis 17 Glieder der Zn-

* Wenn ich von der 2345 Å-Bande spreche, so soll man es mit Einschluß der entsprechenden Quecksilberlinie verstehen, da wir sie nicht voneinander trennen können. Diese Bemerkung wird uns weiter sehr wichtig werden.

** Auch die Reabsorption kann teilweise daran schuld sein.

Erregungsserie wurden aus einer Aufnahme, die mittels eines mittelgroßen Spektralapparats gewonnen wurde, mit größerer Genauigkeit entnommen.

Ich habe die Fluoreszenz auch bei Pb-Funkenerregung beobachtet: es wird von der 2200 Å-Linie eine strukturlose Bande erregt, die einen schwachen antistokesschen Teil hat; ihr Maximum liegt bei 2250 Å, die Bande reicht bis 2320 Å. Eine sehr starke Erregung gibt der Cu-Funken, dessen zahlreiche Spektrallinien im 2000 bis 2200 Å-Gebiet liegen; zwischen den gestreuten Funkenlinien kann man auf den Aufnahmen eine deutliche Bandenstruktur bemerken, die aber von den Funkenlinien teilweise verdeckt ist; deshalb sind die Wellenlängen der Bandenmaxima nicht bestimmt worden. Die kurzwellige Bande reicht bis 2345 Å (schwache Bande) und noch etwas weiter nach langen Wellen. Die beiden

Tabelle 1.

Nr.	Cd-Funkenerregung			Zn-Funkenerregung			Al-Funkenerregung		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	2277	43 920		2320	43 100		2322	43 070	
			560			590			480
2	2248	44 480		2289	43 690		2296	43 550	
			400			420			460
3	2228	44 880		2267	44 110		2272	44 010	
			330			370			390
4	2212	45 210		2248	44 480		2252	44 400	
			310			300			320
5	2197	45 520		2233	44 780		2236	44 720	
			290			310			300
6	2183	45 810		2218	45 090		2221	45 020	
			230			260			290
7	2172	46 040		2205	45 350		2207	45 310	
			210			250			270
8	2162	46 250		2193	45 600		2194	45 580	
			220			230			270
9	2152	46 470		2182	45 830		2181	45 850	
			170			230			270
10	2144*	46 640		2171	46 060		2168	46 120	
						170			240
11				2163	46 230		2157	46 360	
						190			210
12				2154	46 420		2147	46 570	
						180			180
13				2146	46 600		2139	46 750	
						150			180
14				2139*	46 750		2131	46 930	
						180			190
15				2131	46 930		2123	47 120	
						180			180
16				2123	47 110		2115	47 300	
						150			180
17				2116	47 260		2106	47 480	
						130			160
18				2110	47 390		2099**	47 640	
						140			180
19				2104	47 530		2091	47 820	
						130			190
20				2098	47 660		2083	48 010	
						140			160
21				2092	47 800		2076	48 170	
						140			140
22				2086	47 940		2070	48 310	
						110			140
23				2081	48 050		2064*	48 450	
						100			
24				2077	48 150				
						90			
25				2073	48 240				
						90			
26				2069	48 330				
						120			
27				2064*	48 450				

* Funkenlinie.

** Von dieser ab sind die Wellenlängenmessungen sehr unsicher, da die Plattenschwärzungen zu schwach sind.

Pb- und Cu-Funken erregen die 2540, 3300, 4850 Å-Banden, den Cd- und Zn-Funken ganz ähnlich; dies ist gerade zu erwarten, da die Erregung in demselben Absorptionsgebiet stattfindet.

Es ist interessant, daß man in der kurzwelligen Bande verschiedene Bandenserien anregen kann; eine analoge Erscheinung hat Kapuściński* in der Fluoreszenz des Cd-Dampfes beobachtet. Aus den berechneten ν-Werten der Tabelle kann man die Bandenkonvergenzgrenzen der Zn- und Al-Serien nach der Kuhnschen Methode** ermitteln. In der Fig. 5 haben wir die Abhängigkeit der mittleren Oszillationsquanten des angeregten Quecksilbermoleküls, die aus vier aufeinanderfolgenden Banden, von Nr. 8 beginnend, berechnet wurden, von der Wellenzahl dargestellt. Die Schnittpunkte der interpolierten Geraden mit der Abszissenachse bezeichnen die Bandenkonvergenzstellen zu 2000 und 1950 Å (Al-Serie); diese Angaben muß man als sehr unsicher betrachten, da die Zahl der zur Verfügung stehenden Banden zu klein ist. Insbesondere kann die Al-Seriengrenze mit größeren Fehlern behaftet sein.

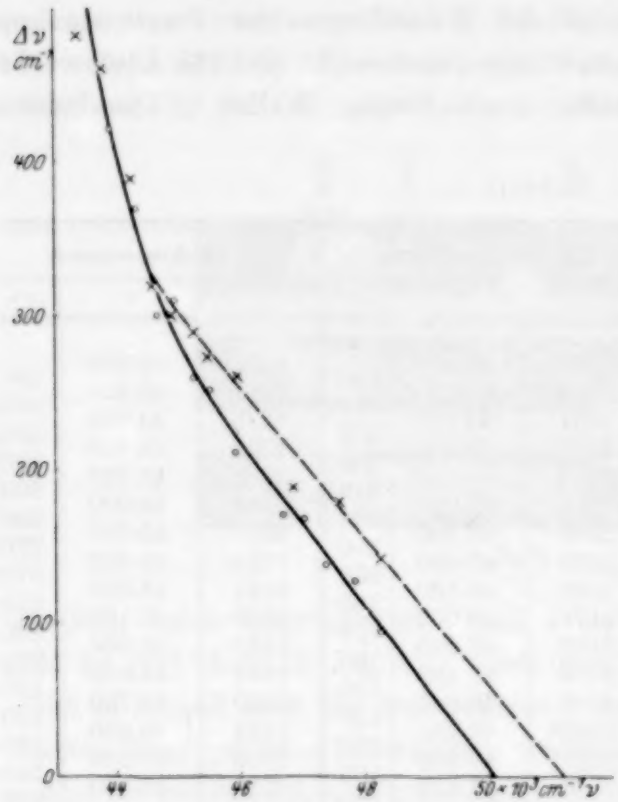


Fig. 5.

Die Kreise gehören den Zn-, die Kreuze den Al-Funkenerregungsbandenserien.

Dieselbe Bandenstruktur versuchte ich in Absorption zu beobachten; ich benutzte dazu das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, es traten aber irgendwelche Spuren der Bandenstruktur nicht hervor. Wahrscheinlich ist das zu kurze Absorptionsrohr (10 cm) dafür verantwortlich; da kein längeres Rohr zur Verfügung stand, wurden diese Versuche nicht weitergeführt.

---

* l. c.

** ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

Wenn wir zu der Frage nach der allgemeinen Struktur der kurzwelligen Fluoreszenzbande zurückkehren, so kann man eine interessante Beobachtung machen: das langwelligste Maximum der Bande verschiebt sich nach kürzeren Wellenlängen, wenn man mit langwelligerem Licht die Fluoreszenz (in derselben Bande) erregt*. Es wurde mittels eines Quarzmonochromators bestätigt, daß bei der benutzten Dichte (240° C) die Bandenfluoreszenz mit 2026, 2063 und 2100 Å-Zn-Linien, der 2144 Å-Cd-Linie und der 2200 Å-Pb-Linie erregt werden kann. Es muß hier erwähnt werden, daß die kleine 2345 Å-Bande eine besondere Stellung zu haben scheint — man hat den Eindruck, als ob diese Bande dem betrachteten Bandenkomplex nicht angehöre. Ihre Intensität ist von der Intensität der Hauptbande unabhängig, da sie stark bei Al-Funkenerregung, schwach bei Cd- und Zn-Funkenerregungen hervortritt; auch ist ihre Intensität bei den beiden letzten Anregungsarten dieselbe, ist daher von der Art der Anregung in der Hauptbande unabhängig. Gleichzeitig mit der 2345 Å-Bande tritt auch die 2540 Å-Bande bei Al-Funkenerregung relativ zur 2300 bis 2000 Å-Bande außerordentlich stark hervor; man kann vermuten, daß diese Erscheinung mit der Anwesenheit einer sehr kurzwelligen Strahlung im Al-Funken direkt zusammenhängt**. Da die Bandenfluoreszenz bei dieser Anregungsart im kurzwelligen Gebiet schwach ist, so kann man das Äthylendiaminfilter oder den Quarzmonochromator nicht benutzen, um die Verschiedenheit der Anregungsgebiete der besprochenen Banden festzustellen. Man muß daher eine indirekte Methode benutzen, die auf der Messung der Eindringungstiefe des Erregungsbündels in den Dampf beruht.

Auf diese Weise hoffte ich die Verschiedenheit der Anregungsgebiete für die 2540 bis 2345 Å-, 2320 bis 2000 Å-Banden durch die Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten der erregenden Strahlungen festzustellen. Es wurde daher der Spektrographenspalt horizontal und parallel dem abklingenden Fluoreszenzbündel gestellt und einige Aufnahmen gemacht, die später mit einem Mollschen Mikrophotometer längs der 2300, 2345, 2540 und 3300 Å-Banden durchphotometriert wurden (weil es auf die Abklingung des Fluoreszenzbündels ankam). Da es nur um relative Werte ging, so begnügte ich mich mit einer einfachen Methode: die Mikrophotometerkurven wurden längs der Abszissenachse relativ zu-

* Dies wurde schon von Wood und Van der Lingen bemerkt. Eine analoge Erscheinung beobachtete Kapuściński in der Fluoreszenz des Cadmiumdampfes.

** Wood und Van der Lingen zeigten, daß die 1854 bis 1862 Å-Al-Funkenlinien sehr stark die 2540 Å-Fluoreszenzbande erregen.

einander verschoben und versucht, sie miteinander zur Deckung zu bringen. Das ist im Falle der Zn-Funkenerregung ganz gut gelungen, im Falle der Al-Funkenerregung kann man aber deutlich eine Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten feststellen. Die Abklingungskurve der 2300 bis 2000 Å-Banden ist einfach, dagegen setzt sich die der anderen Banden aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil, dem eine hohe anfängliche Intensität entspricht, klingt sehr schnell ab, der zweite jedoch ganz dem 2300 bis 2000 Å-Bandenkomplex ähnlich; er zeigt dieselben Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Banden, wie sie bei Erregung im 2300 bis 2000 Å-Gebiet hervortreten (Zn-Funkenerregung; die 2345 Å-Bande relativ viel schwächer). Es ist bekannt, daß die kurzwelligen Al-Funkenlinien (1854 bis 1862 Å) sehr stark vom Quecksilberdampf absorbiert werden, viel stärker als die Linien, die weiter nach langen Wellen liegen. Man kann also vermuten, daß bei kurzwelliger Anregung die Banden 2345 und 2540 Å (also auch 3300 bis 4850 Å) sehr stark emittiert werden, die Bande 2300 bis 2000 Å aber wird von den langwelligeren Linien angeregt sein (wahrscheinlich durch die starke 1990 Å-Linie).

Ich habe auch einige Aufnahmen der sichtbaren Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mittels eines Glasprismenspektrographen gemacht. Irgendwelche Andeutungen einer feineren Struktur konnte man nicht feststellen*, auch kann man bei der Al-Funkenerregung die 4358 Å-Quecksilberlinie nicht bemerken**.

§ 3. Der Einfluß der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers und der Überhitzung des Dampfes. Es wurde schon in der Einleitung daran erinnert, daß Kapuściński einen verstärkenden Einfluß des Hinüberdestillierens auf die Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes festgestellt hat. Da aber Niewodniczański solchen Einfluß in der Quecksilberfluoreszenz nicht bemerkte, so schien es wünschenswert, die Versuche von Niewodniczański zu wiederholen. Um sie auszuführen, wurde eine Anordnung, die ganz der Koernickeschen Anordnung entspricht, benutzt: ein 10 cm langes Quarzrohr, das mit zwei planparallelen Quarzfenstern verschlossen und mit einem senkrecht zu seiner

* In der Cadmiumdampffluoreszenz hat Kapuściński auf der kurzwelligen Seite der sichtbaren Bande einen treppenförmigen Intensitätsabfall beobachtet.

** Diese Spektrallinie, die dem $2\,^3S_0$-Zustand des Atoms als Anfangszustand angehört, hat Niewodniczański in der Fluoreszenz beobachtet. Sie verschwand aber sofort, wenn er zwischen den Al-Funken und das Fluoreszenzgefäß eine Wasserschicht hineinschob.

Achse angeschmolzenen Ansatzrohr versehen war, wurde nach tagelanger Heizung (bis 600°) mit gleichzeitigem Pumpen und nachherigem Hineindestillieren einiger Kubikmillimeter flüssigen Quecksilbers von der Diffusionspumpe abgeschnitten und in einen großen Asbestofen, den ich weiter Hauptofen nennen werde, hineingeschoben. Das Ansatzrohr, das aus dem Hauptofen herausragte, wurde von einem Nebenofen umgeben; diese Anordnung ermöglichte, durch entsprechende Änderung der elektrischen Ströme in den Ofenbewicklungen die Temperaturen in den Öfen zu ändern und das flüssige Quecksilber vom Hauptrohr in das Ansatzrohr und rückwärts hinüberzudestillieren. Die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes im Hauptrohr wurde bei Zn-Funkenerregung visuell beobachtet. Die Ergebnisse der Versuche waren die folgenden:

Die Hauptofentemperatur war konstant $T_H = 240°$ C, die des Nebenofens etwas höher; das flüssige Quecksilber war dann im Hauptrohr konzentriert und man hatte es also mit dem Falle der Fluoreszenz des gesättigten Quecksilberdampfes zu tun — die Fluoreszenz war sehr hell.

Fig. 6.

Wenn man aber die Nebenofentemperatur T_N etwas erniedrigt, so kann man keine Verstärkung der Fluoreszenzintensität bemerken, im Gegenteil, die Intensität sinkt ab und desto schneller, je niedriger die Temperatur T_N ist. Diese Abnahme kann man durch eine Dichteabnahme des Dampfes beim Eintreten der Destillation erklären. Diese Versuche, die auch bei anderen Hauptofentemperaturen durchgeführt waren, bestätigen die Beobachtungen von Niewodniczański vollkommen.

Wenn aber das ganze Quecksilber in das Ansatzrohr hinüberdestilliert und das Gleichgewicht bei einer Temperatur T_N, die etwa 5° kleiner als T_H war, erreicht wurde, so schien es mir, als ob die Fluoreszenzintensität im Hauptrohr viel schwächer als am Anfang des Versuches wurde. Da eine Wiederholung des Versuches diese Vermutung bestärkte, so wurde ein Quarzgefäß, das von zwei Verengungen in drei Teile geteilt war (Fig. 6), gebaut, um diesen Einfluß der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers näher zu erforschen. Das Quarzrohr, das ganz ähnlich den anderen Fluoreszenzgefäßen angefertigt wurde, wurde in einem Ofen, der drei Beleuchtungsfenster und drei zu ihnen senkrecht liegende Beobachtungsfenster hatte, an zwei Quarzstäbchen aufgehängt und die Fluores-

zenz in den drei Gefäßteilen bei derselben Erregungsart, wie vorher, visuell beobachtet. Die Heizdrähte wurden im Ofen so eingerichtet, daß längs der Ofenachse ein kleiner Temperaturgradient herrschte; das flüssige Quecksilber sammelte sich in der letzten kältesten Abteilung. Der Temperaturunterschied längs der Ofenachse überschritt nicht 20° C. Der Ofen wurde bis etwa 300° C geheizt. Meine Vermutung wurde durch die Beobachtungen vollkommen bestätigt, da die Fluoreszenz sehr hell in der kältesten, am schwächsten in der wärmsten Abteilung war. Um einem etwaigen Einfluß der Ungleichheit der Absorption des Quarzrohres zu entgehen, wurde das dreiteilige Rohr in umgekehrter Richtung in den Ofen hineingeschoben. Es ergab sich, daß die Fluoreszenz in der wärmsten Abteilung nur so lange am stärksten war, als es noch darin flüssiges Quecksilber gab, nachher aber, wenn das Gleichgewicht erreicht wurde, stellte sich die vorher beschriebene Erscheinung wieder her. Da aber die Versuche von Niewodniczański gezeigt haben, daß die 20gradige Überhitzung diese Erscheinung zu erklären nicht imstande ist, so kann man behaupten, daß wir es hier mit einem Einfluß der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers zu tun haben. Ob dieser Einfluß direkt ist oder auf einer indirekten Einwirkung der Zusatzgase, deren Spuren man bei einer Teslaanregung mit Außenelektroden festgestellt hat, beruht, kann man zurzeit nicht entscheiden*.

Um weiter den Widerspruch zwischen den Niewodniczańskischen und Franck-Grotrianschen Versuchen zu erklären, wurde das am Anfang des § 3 beschriebene Quarzrohr benutzt, aber es wurde nochmals sorgfältig gewaschen, wochenlang bei Erhitzung bis 1100° C gepumpt und danach zugeschmolzen. Der Hauptofen wurde so eingerichtet, daß er Temperaturen bis 1300° C aushalten konnte. Die Fluoreszenz wurde angeregt mit einem Zn- oder Al-Funken, dessen Intensitätskonstanz in hinreichendem Maße gesichert war. Um die Vernichtung der 2540 Å-Bandenabsorption bei Überhitzung des Dampfes zu beobachten, wurde

* Versuchsweise könnte man aber die folgende Deutung annehmen: Da bei der Fluoreszenz eine Dissoziation der im Dampfe sich befindenden Moleküle wahrscheinlich hervortritt (s. § 4 und 5), so haben wir es mit einem Ungleichgewichtszustand zu tun; im Dampfe kann die Assoziation der Atome nur beim Dreierstoß erfolgen, daher wird in der wärmsten Abteilung der Ausgleich viel langsamer verlaufen, als in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche, durch welche der Austausch der Atome und Moleküle sehr schnell erfolgt. Man müsse noch die Annahme machen, daß die Assoziation der Quecksilberatome an den Wänden des Quarzgefäßes viel weniger schnell als auf der flüssigen Oberfläche des Quecksilbers (was nicht ganz korrekt gesprochen ist) erfolgt; dies dürfte jedoch ganz wahrscheinlich sein.

das kontinuierliche Spektrum der Magnesiumflamme benutzt; da der kleine Spektralapparat nicht ermöglicht, die 2540 Å-Bande von der Resonanzlinie zu trennen, so wurden die Absorptionsaufnahmen auf einem mittelgroßen Spektrographen gemacht. Es ist bekannt, daß die 2540 Å-Absorptionsbande bei einer Überhitzung bis 1000° C nur dann fast völlig verschwindet, wenn die Dichte des Quecksilberdampfes nicht einige Zentimeter Barometerdruck übersteigt; bei höheren Dichten ($>$ 20 cm) kann man den Einfluß der Überhitzung nicht bemerken. Da ich von vornherein hoffte, daß die Überhitzung ganz ähnlich der Absorptionsfähigkeit auch die Fluoreszenzfähigkeit zerstöre, so mußten die Versuche auf kleine Dichten, bei denen die Fluoreszenz schwach ist, beschränkt werden. Deshalb wurden die Aufnahmezeiten bedeutend verlängert.

Die ersten Aufnahmen haben meine Vermutung voll bestätigt: bei kleinen Dichten (etwa 2 cm) vernichtet die Überhitzung bis 1100° C die

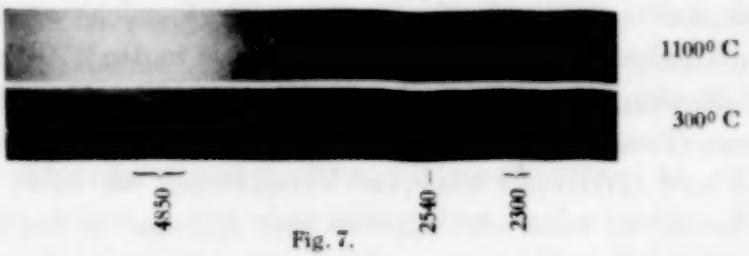


Fig. 7.

Fluoreszenz völlig, bei großen Dichten hat aber der hohe Überhitzungsgrad einen schwachen Einfluß. Es ist daher ganz klar, daß Niewodniczański, der die Fluoreszenz des überhitzten Dampfes beobachtete, eine vernichtende Einwirkung der Überhitzung nicht festgestellt hat, weil er zu hohe Dampfdichten (10 cm) und einen zu kleinen Überhitzungsgrad (etwa 100 bis 360° C) benutzte. In der Fig. 7 sieht man die Fluoreszenzbanden des schwach überhitzten Quecksilberdampfes (gesättigter Dampf bei 210° C, überhitzt bis 300° C) deutlich, diese Banden verschwinden aber beim höheren Überhitzungsgrad gänzlich (dieselbe Dichte; Überhitzung bis 1100° C)*.

Wie eine subjektive Betrachtung der Aufnahmen zeigt, scheinen die Fluoreszenzbanden (die sichtbare Bande 4850 Å, die von der Ofenstrahlung überdeckt ist, ausschließend) nicht ganz ähnlich von der Überhitzung

* Das Bandensystem bei 3130 Å (Fig. 7, Aufn. 1) kommt von den Verunreinigungen, die nach wochenlanger Heizung des Quarzrohres bis 1100° C durch die Quarzwände hineindiffundiert sind. Frühere Aufnahmen, die flauer sind, zeigen dieses Bandensystem nicht.

beeinflußt zu werden. Man könnte geneigt sein, die beschriebene Erscheinung nach dem Verfahren von Carrelli und Pringsheim* zur Bestimmung der Dissoziationswärme der Hg_2-Moleküle auszunutzen; es treten aber einige Schwierigkeiten, die hier erwähnt werden müssen, hervor: erstens weiß man nicht, wie sich die Verteilung der angeregten Moleküle zwischen den Banden beim Erhöhen des Überhitzungsgrades verändert**, zweitens weiß man auch nicht, ob die Zahl der auslöschenden Zusammenstöße nicht wächst, und drittens muß man die Messungen der Plattenschwärzungen im ultravioletten Teile des Spektrums ausführen, da im Bereich der großen Wellenlängen die Temperaturstrahlung des Ofens stört; im ultravioletten Gebiet wirkt aber die Reabsorption, die bei der Überhitzung stark abnimmt. Ich hoffe diese Schwierigkeiten zu überwinden, zurzeit aber mußten die Versuche abgebrochen werden, da ins Quarzgefäß nach langer Heizung verhältnismäßig große Mengen der Verunreinigungen durch die Quarzwände hinüberdiffundiert waren***.

Ich stellte mir noch die Frage, ob die Vernichtung der Fluoreszenz von der Vernichtung der Absorptionsfähigkeit in den 2300 bis 2000 Å- und 1850 Å-Banden oder von etwaigen nach dem Absorptionsakt eintretenden Einflüssen (Zusammenstöße) abhängt. Da ich nur die Beobachtungen von Franck und Grotrian über die Vernichtung der 2540 Å-Absorptionsbande kenne, so habe ich folgende vier Aufnahmen der Absorption des Zn-Funkenlichtes gemacht: 1. Absorption des gesättigten Quecksilber-

---

* ZS. f. Phys. **44**, 643, 1927.

** Daß die Verteilung Veränderungen erfahren kann, zeigen die Rayleighschen Versuche deutlich (s. § 5).

***) Anm. bei der Korrektur: Da eine neue Arbeit von Niewodniczański erschienen ist (ZS. f. Phys. **49**, 59, 1928), in der gezeigt ist, daß bei steigendem Überhitzungsgrad des Dampfes (bei Al-Funkenerregung) die 4850, 2540 und 2349 Å-Banden zerstört werden, die 3300 Å-Bande am Anfang verstärkt, nachdem aber auch geschwächt wird, so wird es vielleicht lohnen, meine neueren Versuche (die bei Zn-Funkenerregung gemacht wurden) mitzuteilen: Am leichtesten ist die sichtbare Bande zerstörbar (eine 50gradige Überhitzung gibt schon einen merklichen Einfluß), etwas schwieriger die 2540 Å-Bande. Die 3300 Å-Bande zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei Niewodniczański, die Bande 2350 bis 2020 Å wird am kurzwelligen Ende von Anfang an geschwächt, am langwelligen aber steigt ihre Intensität anfänglich an, später sinkt sie auch ab, es kommt also bei Steigerung des Überhitzungsgrades eine Verschiebung des Intensitätsmaximums der Bande nach langen Wellen (wahrscheinlich dank der Vergrößerung der Zahl der Zusammenstöße), welche Erscheinung sich mit der allgemeiner Schwächung der Fluoreszenzintensität (dank der Vernichtung der Absorptionsfähigkeit des Dampfes) überlagert. Diese Beobachtungen zeigen, daß man die 3300 Å-Bande als die ersten Glieder der $2\,{}^3P_0$-Serien (s. § 4) auffassen kann, deren Absorptions- und Emissionsfähigkeit sehr klein ist (nach der Condonschen Auffassung).

dampfes bei Zimmertemperatur; 2. Absorption des bis 260° überhitzten Dampfes, der eine Dichte gleich der des gesättigten Dampfes bei 220° C hat; 3. Absorption bei derselben Dichte, aber bei einer Überhitzung bis 1100° C; 4. eine Wiederholung der ersten Aufnahme. Es zeigte sich, daß man nur im zweiten Falle eine stärkere Schwächung der 2062 und 2026 Å-Zn-Funkenlinien bemerken kann, die Schwärzung der beiden Spektrallinien in allen anderen drei Fällen blieb ganz gleich. Die Bandenabsorption im 2100 bis 2000 Å-Gebiet wurde ähnlich der 2540 Å-Bande bei der Überhitzung zerstört. Was die kurzwellige 1850 Å-Absorptionsbande betrifft, so war sie unzugänglich, da der zur Verfügung stehende Quarzprismenspektrograph das Licht nur bis 2000 Å durchläßt. Da aber die große Ähnlichkeit dieser Bande mit der 2540 Å-Bande bekannt ist, so kann man vermuten, daß sie dieselbe Erscheinung zeigen möchte. Man kann daher behaupten, daß die Vernichtung der Fluoreszenzfähigkeit bei Erhöhung des Überhitzungsgrades auf der Verminderung der Absorptionsfähigkeit des Dampfes beruht; wir haben es also mit einer Erscheinung, die alle charakteristischen Züge eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Quecksilberatomen und Hg_2-Molekülen aufweist, zu tun.

§ 4. Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den $2P$-Zuständen des Atoms. Die oben mitgeteilten Beobachtungen des Verfassers stützen die Annahme der Existenz eines Hg_2-Moleküls, das in nicht verschwindend kleinen Mengen im Dampfe verbleiben soll. Wenn wir jetzt zur Frage nach dem Zustand der Träger der einzelnen Fluoreszenzbanden übergehen, so muß man diese in zwei Teile zerlegen: 1. die Banden, die auch in Absorption hervortreten und in einzelne Oszillationsbanden zerfallen, muß man dem angeregten Hg_2-Molekül, dessen Elektron bei der Ausstrahlung auf die normale Bahn zurückkehrt, zuschreiben; 2. die Banden dagegen, die keine Struktur aufweisen und in der Absorption nicht hervortreten, die also bei einem nicht umkehrbaren Prozeß (unter den gegebenen Versuchsbedingungen) entstehen, mag man einem Zerfall des Hg_2-Moleküls zuschreiben.

Da das Hg_2-Molekül homöopolar ist und seine Atome wahrscheinlich durch die van der Waalsschen Kräfte miteinander zusammenhängen, mit anderen Worten, daß die Elektronenbahnen in den zusammenhängenden Atomen nur adiabatischen Veränderungen unterliegen, so kann man eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Zuständen des Atoms versuchen. Diese Zuordnung soll nichts mehr bedeuten, als daß bei unendlicher Vergrößerung der Oszillationsenergie das angeregte Molekül in ein normales

und ein zum angeordneten Atomzustand angeregtes Atom zerfällt. Wir werden die folgende Zuordnung versuchsweise annehmen:

1. Die Absorptionsbandenserie, deren Konvergenzgrenze nach Rayleighs Rechnungen bei 2465 Å zu liegen scheint, werden wir dem $2\,^3P_0$-Zustand zuordnen.

2. Die Rayleighsche Absorptionsserie, die eine Konvergenzgrenze zwischen 2264 und 2220 Å hat, dem $2\,^3P_1$-Zustand.

3. Die von Steubing und vom Verfasser in der Fluoreszenz beobachteten Bandenserien, die in der Absorption wahrscheinlich auch hervortreten können, dem $2\,^3P_2$-Zustand.

4. Die kurzwellige Absorptionsbande bei 1850 Å dem $2\,^1P$-Zustand.

Eine solche Zuordnung ermöglicht uns, ein ganz plausibles Bild der Vorgänge in der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes zu gewinnen, wenn man noch die 2540 Å-Bande als das erste Glied der $2\,^3P_1$-Serien (2.) und die 2345 Å-Bande als das erste Glied der $2\,^3P_2$-Serien (3.) auffaßt. Die Woodschen Absorptionsbanden, die von 2345 Å nach kurzen Wellenlängen in Abständen von 4 Å aufeinanderfolgen, kann man den $2\,^3P_2$-Serien zuschreiben*, jede Bande einer anderen Serie; die Serien aber sollen sich untereinander durch die Oszillationsquantenzahlen des Normalzustandes des Moleküls unterscheiden. Auf diese Auffassung wird man gelenkt, wenn man bemerkt, daß die 2345 Å-Fluoreszenzbande mit der Bandenserie 2320 bis 2000 Å ($2\,^3P_2$) zusammenhängt. Die Schlußweise in § 2 war unkorrekt, da die 2345 Å-Quecksilberlinie von der Bande nicht abgeschieden wurde. Steubing hat aber gezeigt, daß bei Al-Funkenerregung die 2345 Å-Linie wirklich hervortritt, daher kann man annehmen, daß der nicht mit den $2\,^3P_2$-Serien zusammenhängende Teil der 2345 Å-Bande nur von der Anwesenheit der Spektrallinie herrühre. Dies dürfte wahrscheinlich sein, da die Woodschen Banden ganz gut als die ersten Glieder der beobachteten Fluoreszenzbandenserien aufgefaßt werden können.

Nach diesen Vorbemerkungen kann man die Fluoreszenzerscheinungen folgendermaßen beschreiben: Erregt man mittels der 2540 Å-Absorptionsbande die Fluoreszenz, so kann man die ganzen langwelligen Teile mit entsprechenden antistokesschen Teilen der Bandenserien $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_1$

* Rayleigh hat seine Zuordnung der zweiten Bandenserie zu dem $2\,^3P_2$-Zustand des Atoms angenommen, da er einen Zusammenhang zwischen den Woodschen Banden und seiner Serie vermutete. Die Beobachtungen weisen aber auf einen solchen Zusammenhang nicht hin. — Anm. bei der Korrektur: Neuerdings hat Rayleigh seine Vermutung als irrig anerkannt (Proc. Roy. Soc. **119**, 349, 1928).

in der Fluoreszenz bekommen*, da in dem betrachteten Gebiete die Bandenserien sich teilweise überdecken. Wie die langwelligen Banden zustande kommen, wird weiter unten (§ 5) näher besprochen, hier werden wir uns nur mit den Banden der ersten Art beschäftigen. Ein Austausch der Energie zwischen den beiden $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_1$-Banden ist unwahrscheinlich, da die Konzentration der Hg_2-Moleküle im Dampf klein und die zwischen ihnen eintretenden Zusammenstöße sehr selten sind (siehe auch weiter die Diskussion der 2350 bis 2530 Å-Bande). Es kann aber ein Stoß des angeregten Moleküls mit einem Atom zweiter Art sein, bei dem das Atom zum $2\,^3P_0$-Niveau gehoben wird; das metastabile Atom verweilt in diesem Zustand so lange, bis es auf die Quarzwand trifft oder mit einem Molekül zusammenstößt**. Wenn dieser letzte Zusammenstoß mit dem Molekül von zweiter Art ist, so wird ein Teil der $2\,^3P_0$-Bandenserie, der die verbotene Quecksilberlinie 2656 Å ($2\,^3P_0$-$1\,^1S_0$) umgibt, angeregt; die ganze Erscheinung hat einen Kreislauf gemacht. Eine andere Erscheinung bekommt man, wenn das Molekül beim Zusammenstoß mit einem Atom dieses zum $2\,^3P_1$-Niveau hebt; jetzt wird die Erscheinung bei den benutzten niedrigen Temperaturen irreversibel, da das angeregte Atom, ehe es ein Molekül trifft, beim Zusammenstoß mit einem anderen Atom in den $2\,^3P_0$-Zustand hinübergeführt wird. Das metastabile Atom erregt wie vorher den Teil der Fluoreszenzbande, der die 2656 Å-Linie umgibt; dieser Prozeß wird zum Entstehen des 2650 Å-Bandenmaximums Anlaß geben. Da bei einem Zusammenstoß zweiter Art des angeregten Moleküls mit dem Atom mit um so größerer Wahrscheinlichkeit das $2\,^3P_1$-Niveau erreicht wird, je kleiner die Energiedifferenz der beiden Zustände ist, so kann man vermuten, daß das 2650 Å-Fluoreszenzmaximum um so stärker hervortreten werde, je kurzwelliger die Erregung ist (d. h. je näher sie der Resonanzlinie liegt). Sehr auffällig soll die 2650 Å-Bande hervortreten, wenn man den Quecksilberdampf mit der Resonanzlinie 2537 Å bestrahlt, weil die Stoßanregung der 2540 Å-Bande sehr wenig wahrscheinlich ist; die Erregung der 2540 Å-Bande kann nur durch direkte Absorption der Resonanzlinie oder ihr benachbarte Frequenzen vom Molekül erfolgen. Daher wird fast die ganze erregende Energie von metastabilen Atomen nach der 2650 Å-Bande abgeführt.

---

* Daß wir nicht nur die Resonanzserien, sondern auch die ganzen Banden in Emission beobachten, verdanken wir den Zusammenstößen, bei denen die Rotations- und Oszillationsenergie verwandelt werden kann.

** Vom Einfluß geringer Zumischungen der Gase wird weiter unten gesprochen (§ 5).

Tatsächlich beobachtet man diese Erscheinung; auch kann man bemerken, daß die 2650 Å-Bande bei der Erregung mit einer nichtgekühlten Quecksilberbogenlampe viel schwächer hervortritt. In diesem letzten Falle aber kommt der 2540 Å-Bande eine viel größere Intensität zu, was mit der besprochenen Anschauung im Einklang ist, da hier das Licht nicht von Atomen, sondern direkt von Molekülen absorbiert ist*.

Wir werden jetzt zum Falle der Erregung in der $2\,^3P_2$-Absorptionsbandenserie übergehen; dies haben wir bei den Zn-, Cd-, Cu-, Pb-Funkenerregungen. Man darf aber nicht vergessen, daß diese Bandenserie sich teilweise mit dem kurzwelligen Teil der $2\,^3P_1$-Bandenserie und ihrem nach kurzen Wellenlängen liegenden kontinuierlichen Absorptionsgebiet überdeckt; dort wird nicht nur die entsprechende $2\,^3P_2$-Serie (mit einem strukturlosen antistokesschen Teil) angeregt, sondern auch direkt ein Zerfall des Moleküls in ein normales und ein zum $2\,^3P_1$-Niveau gehobenes

---

* Houtermans (ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927), der die Abklingung des Fluoreszenznachleuchtens im destillierenden Quecksilberdampf beobachtete (bei Erregung mit einer gekühlten Quecksilberbogenlampe und durch die elektrodenlose Entladung), hat bemerkt, daß die 2540 und 4850 Å-Banden schneller als die 2650 und 3300 Å-Banden abklingen. Rayleigh (l. c.) und Asterblum (ZS. f. Phys. **43**, 427, 1927; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 79, 1927) halten die Houtermansschen Beobachtungen für ungenau und betonen, daß alle Banden dieselbe Abklingungsdauer aufweisen. Dieser Widerspruch ist aber durch ein Mißverständnis entstanden, weil die Unterschiede der experimentellen Anordnungen außer acht gelassen wurden. Im Erregungsraum entstehen nicht nur angeregte Moleküle, sondern auch metastabile $2\,^3P_0$-Atome (beim Zusammenstoß zweiter Art des angeregten Moleküls mit einem Atom, bei der Absorption der Resonanzlinie durch ein Atom und nachherigen Zusammenstoß mit einem anderen Atom oder direkt beim Zusammenstoß des Atoms mit einem Elektron). Die metastabilen Atome werden die 2650 Å-Bande erregen, nicht gleich, nachdem sie entstanden sind, aber nach im Mittel etwa hundert Zusammenstößen (da die Molekülkonzentration, die nach der von mir weiter angegebenen Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls in grober Annäherung berechnet werden kann, etwa 1 % ist), d. h. nach einer Zeit, in der der erregte Dampf einen Weg von einigen Zentimetern zurückgelegt hat. Von dieser Stelle an werden schon alle Banden einen ähnlichen Verlauf erzeugen. Wenn die Zahl der metastabilen Atome besonders groß wird (Resonanzlinienerregung), so kann es vorkommen, daß die 2650 Å-Bande unmittelbar nach der Erregung nicht eine Abklingung, sondern einen Anstieg der Intensität aufweist (siehe Anm. * S. 685, wo von der Dunkelzeit gesprochen wird). Es ist also nicht verwunderlich, daß Rayleigh und Asterblum die Unterschiede in der Abklingung der einzelnen Banden nicht bemerkt haben, da sie außerhalb des Erregungsraumes und etwas davon weiter das Nachleuchten beobachteten. Die Erscheinung konnte aber Houtermans nicht entgangen sein, da er die Aufnahmen, von denen die eine im Erregungsraum, die zweite etwas weiter davon (3,5 cm) gemacht wurde, miteinander verglich. Von den langwelligen Bandenmaximis wird weiter unten gesprochen (§ 5).

Atom veranlaßt (da wir nur im kurzwelligen Teil der $2\,^3P_2$-Bandenserien, wo das kontinuierliche $2\,^3P_1$-Absorptionsgebiet liegt, die erregenden Spektrallinien haben). Das letzte aber gäbe zum Hervortreten der 2540, 2650 Å-Banden und auch der Resonanzlinie* Anlaß. Da aber die Resonanzlinie nicht nur gleich nach der Erregung, sondern auch viel später (bis etwa 10^{-3} Sek.) emittiert wird (was in dem Phillipsschen Versuche im destillierenden Dampfe hervortritt), so muß man annehmen, daß die zur Emission der $2\,^3P_2$-Bandenserie angeregten Moleküle, welche eine Energie haben, die größer als die Summe der Dissoziationswärme des Moleküls und der Hubarbeit des Atoms zum $2\,^3P_1$-Niveau ist, mit anderen Worten, die also den Teil der $2\,^3P_2$-Bande, der sich mit dem kontinuierlichen $2\,^3P_1$-Absorptionsgebiet überdeckt, ausstrahlen könnten, beim Zusammenstoß mit einem Atom dissoziiert werden, so aber, daß das eine von den drei am Stoß teilnehmenden Atomen im $2\,^3P_1$-Zustand gehoben bleibt. Der Rest der Energie wird als kinetische Energie zwischen die drei Atome nach dem Impulssatz verteilt. Da in den Woodschen Versuchen** die Resonanzlinienfluoreszenz nicht im Erregungsbündel anfängt, sondern etwas weiter davon emittiert wird, so kann man vermuten, daß der unmittelbare Molekülzerfall durch Absorption des Lichtes im kontinuierlichen $2\,^3P_1$-Absorptionsgebiet sehr wenig wahrscheinlich ist. In der Quecksilberdampffluoreszenz spielt also der beschriebene Stoßprozeß bei der Entstehung der Resonanzlinie und der 2540, 2650 Å-Bandenemission eine entscheidende Rolle. Diese Erklärungsweise stimmt mit den Woodschen und Van der Lingenschen Beobachtungen und der vom Verfasser festgestellten Abklingung des Fluoreszenzbündels (§ 2) ganz gut überein: die 2540, 2650 Å-Banden und die Resonanzlinie kann man in der 2100 bis 2000 Å-Absorptionsbande erregen.

Man kann weiter versuchen, eine Antwort auf die Frage zu geben, warum nur bei der Cd-Funkenerregung die 2530 bis 2350 Å-Bande in der Fluoreszenz hervortritt: da einem Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit zukommt (die kleine Molekülkonzentration ist dafür verantwortlich), so können die Moleküle, die zur Emission der $2\,^3P_2$-Bandenserie fähig sind, nicht die $2\,^3P_1$-Serie erregen, wenn wir noch annehmen werden, daß beim Zusammenstoß mit einem Atom dem Molekül Oszillations- und Rotationsenergie abgenommen oder

* Bei kleinen Dichten, da bei höheren die Reabsorption stark wirkt, auch wird das $2\,^3P_1$-Atom bei Stößen in das metastabile $2\,^3P_0$-Atom verwandelt.

** Proc. Roy. Soc. **99**, 362, 1921.

mitgeteilt sein kann, der Elektronensprung aber viel weniger wahrscheinlich sei*. Die Bandenserie $2\,^3P_1$ muß also in ihrem eigenen Absorptionsgebiet erregt werden, in dem Gebiet aber, wo bei den benutzten Dampfdichten die Absorption der $2\,^3P_1$-Banden merklich ist, liegen nur die Cd-Funkenlinien vor (2313, 2288 Å).

Viel schwieriger erscheint die Deutung der Tatsachen bei einer Anregung in der $2\,^1P$-Absorptionsbande. Die Bandenfluoreszenz ist aber so wie früher leicht zu deuten; es werden da die $2\,^1P$-Bandenserien erregt, was schon von Terenin** beobachtet wurde. Da sie aber mit dem kontinuierlichen Absorptionsgebiet der $2\,^3P_2$-Serien zusammenfallen, so wird auch ein Zerfall der Moleküle in normale und zum $2\,^3P_2$-Niveau gehobene Atome veranlaßt. Dies wird auf einem (oder beiden zusammen) der schon betrachteten Wege, durch direkte Absorption des erregenden Lichtes oder bei einem Zusammenstoß stattfinden. Die metastabilen $2\,^3P_2$-Atome werden aber jetzt nicht die $2\,^3P_2$- und $2\,^3P_1$-Bandenserien beim Zusammenstoß mit einem Molekül anregen, da sie, bevor sie das Molekül treffen, beim Stoß mit einem anderen Atom mit großer Wahrscheinlichkeit in den energetisch niedrigeren $2\,^3P_1$-Zustand übergeführt werden***. Von da ab wird das angeregte Atom die Resonanzlinie ausstrahlen, oder wieder beim Stoß in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ zurückgeführt und zum 2650 Å-Fluoreszenzbandenmaximum Anlaß geben. Da die kinetische Energie des $2\,^3P_1$-Atoms schon klein ist (da es sie teilweise schon bei vorherigen Zusammenstößen verloren hat), so wird die 2540 Å-Bande relativ zum 2650 Å-Fluoreszenzbandenmaximum schwach hervortreten, was bei Al-Funkenerregung wirklich beobachtet wird. Viel schwächer wird das 2650 Å-Bandenmaximum, stärker aber die 2540 Å-Bande bei der Anregung in dem $2\,^3P_2$-Absorptionsgebiet hervortreten, da das $2\,^3P_1$-Atom, das unmittelbar aus dem zerfallenden Molekül stammt, hohe kinetische Energie haben kann; seine Strahlung wird von umgebenden Atomen schwach absorbiert, daher wird die Absorptionswahrscheinlichkeit

---

* Diese Behauptung ist nicht im Widerspruch mit den vorher beschriebenen Woodschen Beobachtungen, weil die Dissoziation (mit Emission der Resonanzlinie) als Folge eines Stoßes zweiter Art zwischen dem Molekül und dem Atom aufgefaßt werden kann, d. h. daß das Molekül in normale Atome zerfällt, das dritte aber am Stoße teilnehmende Atom erregt wird.

** ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

*** Dies ist mit den Beobachtungen von Wood und Van der Lingen im Einklang, da bei der Anregung mit den 1854 bis 1862 Å-Al-Funkenlinien keine die 2270 Å-Linie umgebende Fluoreszenzbande bemerkt wurde.

der Strahlung durch ein Molekül (im $2\,^3P_1$- oder $2\,^3P_0$-Bandenzustand) bedeutend vergrößert *.

Die Schwierigkeiten treten aber hervor, wenn wir die Entstehungsweise der 2345 und 4358 Å-Linien deuten wollen. Um die Atome in den $5\,^3S$- oder $2\,^3S$-Zuständen zu bekommen, müßte man nach üblichen Anschauungen den Dampf mit Licht bestrahlen, das relativ zu den $5\,^3S$- bzw. $2\,^3S$-Konvergenzseriengrenzen nach kürzeren Wellenlängen liegt, dies aber ist in den durchgeführten Versuchen von Niewodniczański und vom Verfasser ausgeschlossen. Man könnte vielleicht vermuten, daß hier zwei nacheinander auftretende Absorptionsakte eine Rolle spielen. Eine ähnliche Vermutung hat schon Niewodniczański ausgesprochen, da er aber auf dem Boden der Born und Franckschen Ansichten über Quasimoleküle stand, so war von seinem Standpunkt aus die Wahrscheinlichkeit solcher Ereignisse sehr klein. Hier wird sie bedeutend größer, da die Lebensdauer der angeregten Moleküle viel größer ist. Das Hervortreten der schwachen 4358 Å-Quecksilberlinie bei Niewodniczański könnte man als Folge der sehr intensiven Belichtung betrachten; die Funken, die vom Verfasser benutzt wurden, gaben eine viel schwächere Belichtung, daher konnte die 4358 Å-Linie nicht bemerkt werden **.

---

* Die hier mitgeteilten Anschauungen ergeben eine leichte Deutung der bekannten Dunkelzeit zwischen der Erregung und der Emission. Da das Hervortreten der Banden durch Zusammenstöße geregelt ist, so wird ihre Intensität unmittelbar nach der Erregung von Null bis zum Maximum nicht sehr steil ansteigen. Je größere Dichte des Dampfes und kleinere Frequenzdifferenz zwischen der Erregungsstrahlung und der beobachteten Bande besteht, um so früher wird das Maximum erreicht und der Anstieg steiler sein. Dies ist im Einklang mit der Tatsache, daß bei Al-Funkenerregung die Dunkelzeit für die Banden ($2\,^3P_2$-Bande ausgeschlossen, da sie nicht beobachtet wurde; die Dunkelzeit wäre kürzer, da sie durch langwelligere Spektrallinien erregt ist) besonders groß ist; bei der Resonanzlinienerregung hat man vorher die Dunkelzeit nicht bemerkt, die Houtermansschen Beobachtungen machten ihre Anwesenheit plausibel, in der letzten Zeit wurde aber auch in diesem Falle die Dunkelzeit beobachtet (S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. im Erscheinen). Im letzten Falle spielen wahrscheinlich die metastabilen Atomzustände die wichtigste Rolle.

** Der vernichtende Einfluß des Wasserfilters bei Niewodniczański kann nach meinen Anschauungen nur auf der Abschwächung der Intensität des erregenden Strahlenbündels beruhen; es wird also hier nicht die Absorption der ultraroten Wellenlängen (nach Niewodniczański) oder der sehr kurzwelligen Strahlen (nach Jabłoński) eine Rolle spielen. Von diesem Standpunkt aus wäre es sehr interessant, die Absorption des fluoreszierenden Dampfes und auch die Fluoreszenz des sehr intensiv erregten Quecksilberdampfes (ein Versuch, der dem Füchtbauer-Woodschen analog wäre) zu untersuchen.

Wir haben also gesehen, daß die hier mitgeteilte Zuordnung der Banden nirgends mit den Erfahrungstatsachen im Widerspruch zu stehen scheint. Man kann daher aus den drei bekannten Konvergenzgrenzen der $2\,^3P_{0,1,2}$-Bandenserien die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls berechnen. Wir werden für die Konvergenzgrenze der $2\,^3P_2$-Serie 1990 Å annehmen, für die $2\,^3P_1$- und $2\,^3P_0$-Serien die Rayleighschen Werte 2240 Å (ein Mittelwert) und 2465 Å. Die drei daraus berechneten Dissoziationswärmen sind 16,5, 15,0 und 9,0 kcal pro Mol. Der letzte Wert scheint jedoch zu klein zu sein; Rayleighs Absorptionsaufnahmen der einzelnen Gruppen der Banden wurden bei verschiedenen Temperaturen im gesättigten Dampfe gemacht, man kann aber vermuten, daß in höheren Temperaturen neue Absorptionsbandenserien hervortreten werden *. Die Rayleighsche Extrapolation wird daher ziemlich unsicher.

Die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls wird also etwa 15 kcal pro Mol. Der so hohe Wert kann gänzlich die große Intensität der Bandenabsorption und Bandenfluoreszenz und auch die so schwache Einwirkung der Überhitzung des Dampfes erklären **. Auch wird er von den Beobachtungen von Pringsheim und Terenin *** bestätigt; die genannten Forscher glaubten zwar, daß ihre Resultate auf einer Einwirkung größerer Fehlerquellen beruhen, ich kann ihnen aber nicht zustimmen, weil ihre Beobachtungen die richtige Größenordnung ergeben (etwa 13 kcal/Mol). Daß die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls so hoch ist, wäre schon von vornherein zu erwarten, da es unwahrscheinlich ist, daß ein Molekül, das durch van der Waalssche Kräfte zusammenhängt, eine viel kleinere Dissoziationswärme als die Verdampfungswärme der Atome haben könnte. Auch ist die Größe des Kernschwingungsquants des Quecksilbermoleküls [des normalen etwa

---

* Dies macht eine Beobachtung von Kapuściński in der Fluoreszenz des Cd-Dampfes wahrscheinlich. Kapuściński (l. c.) hat bemerkt, daß bei höheren Temperaturen des gesättigten Dampfes und Cd-Funkenerregung eine neue Bandenserie hervortritt.

** Einige Forscher vergessen, daß im Quecksilberdampf auch bei niedrigen Temperaturen und Dichten relativ große Mengen der Moleküle verbleiben können. Daß die Moleküle durch die Assoziation des normalen mit einem angeregten ($2\,^3P_1$)-Atom nicht entstehen, hat schon Tate (l. c.) gezeigt. Daher kann Oldenbergs (l. c.) Schlußweise nicht als überzeugend gelten. Oldenberg ordnet die von ihm entdeckten Fluoreszenz- und Absorptionsbanden den Verbindungen der Quecksilberatome mit den Atomen der Edelgase zu, und sieht die Zuordnung dieser Banden zu den Quecksilbermolekülen als unhaltbar an. Von dem Standpunkt der hier entwickelten Anschauungen kann man aber die Banden als die Glieder der $2\,^3P_1$-Serie auffassen.

*** l. c.

100 cm^{-1}, von den Woodschen Banden aus gerechnet; für das angeregte etwa fünfmal mehr (Tabelle)] nur mit einer so hohen Zahl vereinbar; wenn man sie annimmt, so fallen einige in letzter Zeit hervorgehobenen Schwierigkeiten weg*. Nun entsteht die Frage, welche Fehlerquellen den Koernickeschen Messungen anhaften; zurzeit kann ich dies nicht deutlich übersehen, da die Abweichung viel größer erscheint, als es alle vermuteten Fehlerquellen, die einen Einfluß haben konnten, ergeben.

§ 5. Die langwelligen Banden und der Einfluß der Zusatzgase. Wir haben in § 4 die langwelligen (4850, 3300 Å) Banden einem Prozeß, der mit dem Zerfall des angeregten Moleküls verknüpft ist, zugeschrieben. Diese Schlußweise ist nicht zwingend, die Beobachtungen, von denen ich in § 3 berichtet habe, machen aber einen Zerfall wahrscheinlich. Die langwelligen Bandenfluoreszenzmaxima stehen in keinem übersehbaren Zusammenhang mit den kurzwelligen Banden, da beide (d. h. 4850 und 3300 Å) bei der langwelligsten Anregung in den $2\,^3P_0$-Bandenserien entstehen, aber auch eine teilweise Unabhängigkeit von der $2\,^3P_0$-Bandenserie aufweisen. Das letzte folgt aus der Beobachtung, daß die Intensität der beiden Banden relativ zur $2\,^3P_0$-Bande in der Fluoreszenz bei Al-Funkenerregung viel schwächer als bei anderen Anregungsarten ist. Auf einige Beobachtungen, von denen wir weiter sprechen werden, sich stützend, kann man nur so viel behaupten, daß die Träger der langwelligen Fluoreszenzbanden von den angeregten Molekülen, die sich mit verschiedener Häufigkeit in verschiedenen Zuständen befinden, wahrscheinlich beim Zusammenstoß entstehen und eine nicht zu kurze Zeit vor der Emission einer Wellenlänge, die dem langwelligen Bandenkomplex angehört, in dem Dampfe verbleiben**. Diese Auffassung wird durch die Beobachtungen von Rayleigh*** teilweise gestützt. Rayleigh hat eine stärkere Vernichtung der langwelligen 4850 Å-Bande relativ zu den kurzwelligeren Banden durch stellenweise Überhitzung des destillierenden Dampfes im Quecksilberbogennachleuchten bemerkt — nach Durchlaufen einer kurzen Wegstrecke stellt sich aber das anfängliche Intensitätsverhältnis zwischen allen Banden wieder her. Rayleighs Beobachtung zeigt, daß zwischen den beiden 3300 und 4850 Å-Banden

---

* H. Kuhn, Naturw. **16**, 352, 1928.

** Wahrscheinlich ist diese Zeitdauer kürzer als die Lebensdauer der angeregten Moleküle; dies wird von den Beobachtungen des Nachleuchtens im destillierenden Quecksilberdampf gefordert, da alle Banden eine gleiche Nachleuchtdauer (lange nach der Dunkelzeit!) erweisen.

*** Siehe Anmerkung ††, S. 660.

ein grundsätzlicher Unterschied herrscht. Dasselbe kommt auch aus den Houtermansschen* Beobachtungen heraus. Man kann mit Houtermans geneigt sein, einen teilweisen Zusammenhang zwischen der $2\,^3P_0$-Bandenserie (2650 Å) und der 3300 Å-Bande zu vermuten, da in der Fluoreszenz bei Al-Funkenerregung, wenn die 2650 Å-Bande stark hervortritt, die 3300 Å-Bande relativ zur 4850 Å-Bande stärker als bei anderen langwelligeren Anregungsarten ist.

Auch die Versuche des Verfassers, die die Klärung der Fragen nach dem Einfluß der Zusatzgase auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes zum Ziele hatten, weisen auf eine nicht zu kurze Lebensdauer der Träger der langwelligen Banden hin. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit einer Anordnung, die der von Pringsheim und Terenin benutzten ähnelt, durchgeführt; das Quarzgefäß, das von den Diffusionspumpen durch einen Barometerverschluß abgesperrt wurde, konnte jedoch auf höhere Temperaturen erhitzt werden, da der zweite Teil des Y-Rohres sich außerhalb des Ofens befand und viel länger war. Man konnte die Temperatur auf 320° C erhöhen. Mit dieser Anordnung wurden die Pringsheim und Tereninschen Beobachtungen, daß sehr winzige Mengen des Wasserstoffs oder der Luft die Fluoreszenzfähigkeit des Dampfes gänzlich zerstören können, bestätigt, weiter aber einige Versuche bei höheren Dampfdichten durchgeführt.

Es ergab sich, daß ein Menge Zusatzgas (H_2 oder Luft), die bei 200° C die Fluoreszenz schon völlig vernichtet, die letztere bei 300° C (gesättigter Dampf) nur schwächen kann; bei höheren Quecksilberdampfdichten muß man mehr Zusatzgas zuführen, um die Fluoreszenz gänzlich zu zerstören. Aus den Halbwertsdrucken kann man auch bei höheren Dichten die Lebensdauer der angeregten Moleküle zu etwa 10^{-3} Sek. berechnen**. Da aber keine genauen photometrischen Messungen angestellt wurden, so kann man nicht entscheiden, ob die Halbwertsdrucke eine solche Änderung mit der Dichte des Quecksilberdampfes erfahren, daß die Vernichtung proportional der Stoßzahl zwischen dem angeregten Molekül und den Wasserstoffmolekülen zunimmt. Dies ist aber von vornherein schon nicht zu erwarten, weil die Assoziation der beim Stoß zweiter Art entstandenen Wasserstoffatome nicht im Dampfraum, sondern nur auf den Gefäßwänden und der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers am meisten

* l. c.

** Was mit den Beobachtungen von Pringsheim und Terenin bei kleinen Dichten im Einklang ist. Meine Angaben betreffen auch nur die sichtbaren Banden, da die Aufnahmen mit Glaslinsen gewonnen wurden.

verlaufen kann. Wenn die Dichte des Quecksilberdampfes erhöht wird, so sinkt die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome erheblich und die Wiedervereinigung wird verlangsamt; daher müßte der Einfluß einer bestimmten Menge des Wasserstoffzusatzes bei wachsender Dichte des Quecksilberdampfes etwas abnehmen.

Auch ist der Einfluß der Zusatzgase auf die beiden Bandengruppen (lang- und kurzwellige) verschieden; wie die Aufnahmen gezeigt haben, wirkt der Wasserstoffzusatz viel stärker auf die langwelligen Banden als auf die kurzwelligen. Sehr kleine Mengen des Wasserstoffs, die schon die beiden 4850 und 3300 Å-Fluoreszenzbanden etwas schwächen, scheinen auf die kurzwelligeren Banden noch keinen Einfluß zu haben. Man kann daher leicht verstehen, warum es Wood und Van der Lingen gelang, die Resonanzlinie * in der Fluoreszenz des gesättigten Quecksilberdampfes zu beobachten, obwohl sie die grüne Fluoreszenz nur im destillierenden Dampfe bemerken konnten. Wir sehen daher, daß die Träger der langwelligen Banden eine nicht sehr kurze Lebensdauer haben dürfen, weil sie während ihres Lebens von Wasserstoffmolekülen beim Zusammenstoß zerstört werden können. Ihre Energie, die bei solchem Zusammenstoß zur Verfügung steht, kann nicht kleiner sein als die Dissoziationswärme der Wasserstoffmoleküle. Auch muß der Wirkungsradius dieser Träger viel größer als der der angeregten Moleküle sein, da sie eine kürzere Lebensdauer besitzen als die letzteren, gleichzeitig aber von dem Zusatzgas stärker zerstört werden. Dies dürfte sehr wahrscheinlich sein, weil die Träger der langwelligen Banden eine kleinere Energie als die angeregten Moleküle haben (da sie von den letzteren bei Zusammenstößen entstehen), daher wird die Energie, die beim Zusammenstoß zweiter Art mit dem Wasserstoffmolekül in kinetische Energie verwandelt wird, kleiner und daher nach den bekannten Anschauungen der Wirkungsradius größer.

Wie schon gesagt wurde, nimmt der zerstörende Einfluß einer bestimmten Menge des Wasserstoffzusatzes mit der Dichte des Quecksilberdampfes ab**. Auch verändern die sehr geringen Beimischungen die

---

* Wood und Van der Lingen sagen nicht deutlich, ob sie die Resonanzlinie oder die 2540 Å-Bande beobachtet haben; diese Entscheidung ist aber sehr wichtig, weil die Resonanzlinie auch bei größeren Mengen des Zusatzgases schwach hervortreten muß, wenn wir den Dampf mit Licht bestrahlen, das in das kontinuierliche Absorptionsgebiet der $2\,^3P_1$-Banden hineinfällt.

** Für die verstärkende Wirkung der Edelgase und des Stickstoffs haben dies Pringsheim und Terenin festgestellt.

Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Banden nicht sehr stark. Daher scheinen die von Pringsheim gegen die Benutzung der zugeschmolzenen Fluoreszenzgefäße gemachten Einwände** nicht ganz gerechtfertigt zu sein.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Reabsorptionserscheinungen in der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes näher studiert und das Hervortreten aller Banden bis zu sehr hohen Dampfdichten beobachtet.

2. Es wurden die Erregungsbedingungen der einzelnen Fluoreszenzbanden und die Serienstruktur der kurzwelligen Fluoreszenzbande erforscht.

3. Es wurde die Vernichtung der Fluoreszenz- und Absorptionsfähigkeit (im 2200 bis 2000 Å-Gebiet) des Quecksilberdampfes durch starke Überhitzung festgestellt.

4. Es wurde gezeigt, daß der Einfluß des Wasserstoffzusatzes die Einteilung der Fluoreszenzbanden in zwei verschiedenartige Bandentypen bestätigt.

5. Es wurde eine neue Zuordnung der Absorptionsbanden zu den 2 *P*-Zuständen des Atoms, die die Bestimmung der Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle zu 15 kcal/Mol aus optischen Daten ermöglicht, vorgeschlagen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle für sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

** P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. 1927, S. 153.

Notiz über die Auslöschung der *D*-Linien in Flammen durch Chlorzusatz.

Von **J. Franck** und **G. E. Gibson** in Göttingen.

(Eingegangen am 7. Juli 1928.)

Wir haben uns die Frage gestellt, ob die altbekannte Auslöschung der *D*-Linien in einer mit Salz beschickten Flamme durch Chlorzusatz im wesentlichen durch Umbildung der freien Natriumatome zu Natriumchlorid bedingt ist, oder ob unter dem Einfluß der Zusammenstöße mit Chlor angeregte Natriumatome auch durch Stöße zweiter Art in den Grundzustand übergehen. Eine Antwort ergab ein Vergleich des Verschwindens der *D*-Linien in Absorption mit der Auslöschung der *D*-Linien in Emission. Soweit diese nur visuell durchgeführten Versuche gingen, scheint ein vollkommener Parallelismus zwischen Auslöschung der Emission und Verschwinden der Absorption zu bestehen. Die Versuche wurden durchgeführt, indem einer mit einer passenden Menge Salz beschickten Gebläseflamme Dampf von Kohlenstofftetrachlorid beigemischt wurde. Man hat hierbei den Vorteil, daß man nicht große Mengen von Chlor in den Abzug zu leiten hat, sondern, daß nur etwas Chlorwasserstoff auftritt. Das Resultat spricht dafür, daß das Verschwinden der *D*-Linien praktisch durch das Verschwinden der freien Natriumatome bedingt ist.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1928.

Der Isotopeneffekt bei Jodmonochloridbanden in der Nähe der Konvergenz.

Von **G. E. Gibson***, z. Z. in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1928.)

Der Isotopeneffekt von JCl wird in der Nähe der Bandenkonvergenz gemessen. Die Sommerfeldsche Quantenbedingung für den anharmonischen Oszillator liefert die richtige relative Lage der den beiden Isotopen zugehörenden Schwingungsterme.

In einer früheren Arbeit** wurden Messungen der Absorptionsbanden des Jodmonochlorids beschrieben. Das Spektrum ist dem der Halogene sehr ähnlich und zeigt eine deutliche Bandenkonvergenz bei 5144 Å mit einer darauf folgenden kontinuierlichen Absorption, die bei 4700 Å ein Maximum hat. Die Konvergenz entspricht dem Übergang eines im einquantigen Schwingungszustande befindlichen Moleküls in ein freies normales Jodatom und ein freies angeregtes Chloratom (im $2\,^2P$-Zustande). Bei einer neuen Aufnahme dieser Serie mit kleiner Dispersion (1 m-Gitter) und kontrastreicher Platte kamen nun neue Banden zum Vorschein, die innerhalb der Fehlergrenze der Extrapolation dieselbe Konvergenzstelle haben. Eine vergrößerte Reproduktion der Platte ist in Fig. 1 wiedergegeben. Nun liegt die Annahme nahe, daß diese neue Serie dem anderen Isotop des Chlors (Atomgewicht 37) entspricht. Die Moleküle JCl_{35} und JCl_{37} müssen faßt identische Dissoziationswärmen haben, da die Arbeit, die nötig ist, um die beiden Kerne auseinanderzuführen, fast ausschließlich von der Elektronenkonfiguration abhängt, und nur in verschwindend kleinem Maße von der Kernmasse. Die Schwingungsbanden der beiden Moleküle müssen daher fast genau dieselbe Konvergenzstelle haben. Die Theorie der Isotopeneffekte ist, soviel ich weiß, nur für das annähernd harmonisch schwingende Molekül durchgeführt worden, was in den bisher beobachteten Fällen auch immer ausreichend war. In unserem Falle befinden wir uns aber in dem Gebiete hoher Schwingungs-

Fig. 1.

* Fellow of the John Simon Guggenheim Memorial Foundation.

** G. E. Gibson und H. C. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598, 1927. Es hat sich gezeigt, daß die in der zitierten Arbeit vorgeschlagene Deutung, das Molekül zerfalle in zwei normale Atome, nicht aufrechterhalten werden kann. Vgl. eine demnächst im Phys. Rev. erscheinende Arbeit.

quanten, wo das Molekül schon sehr stark anharmonisch schwingt, was zur Folge hat, daß die bisherige Formel auch nicht annähernd richtige Resultate gibt*. Die Theorie läßt sich aber ganz allgemein und recht einfach formulieren. Da wir im Gebiet hoher Quantenzahlen sind, können wir vorerst die ältere Quantentheorie benutzen. Es sei R der Abstand der beiden Kerne eines zweiatomigen Moleküls, E die Schwingungsenergie und $V = F(R)$ die potentielle Energie der Schwingung. Wir haben dann

$$\frac{p^2}{2\mu} + V = E, \tag{1}$$

wo p der Impuls und μ die effektive Masse bedeutet. Die Quantenbedingung lautet daher

$$J = (2\mu)^{1/2} \oint (E - V)^{1/2} \, dR = (n + \tfrac{1}{2})h, \tag{2}$$

wo die Integration über eine ganze Periode von R zu erstrecken ist.

Es ist nicht möglich, die potentielle Energie V explizit als Funktion von R zu berechnen. Sie muß aber bei JCl ungefähr den Verlauf zeigen, der in Fig. 2 wiedergegeben ist. Die untere Kurve entspricht dem tiefsten Energiezustande des Moleküls, die obere dem ersten Anregungszustande. Die Banden, die uns jetzt interessieren, haben alle dasselbe untere Niveau, welches dem ersten Schwingungsquant entspricht, wie es durch die gestrichelte vertikale Verbindungslinie angedeutet ist. In den Gleichungen (1) und (2) wollen wir daher unter V die potentielle Energie des angeregten Zustandes (obere Kurve der Fig. 2) verstehen. Denken wir uns nun die Integration in (2) für verschiedene E-Werte durchgeführt, so würde

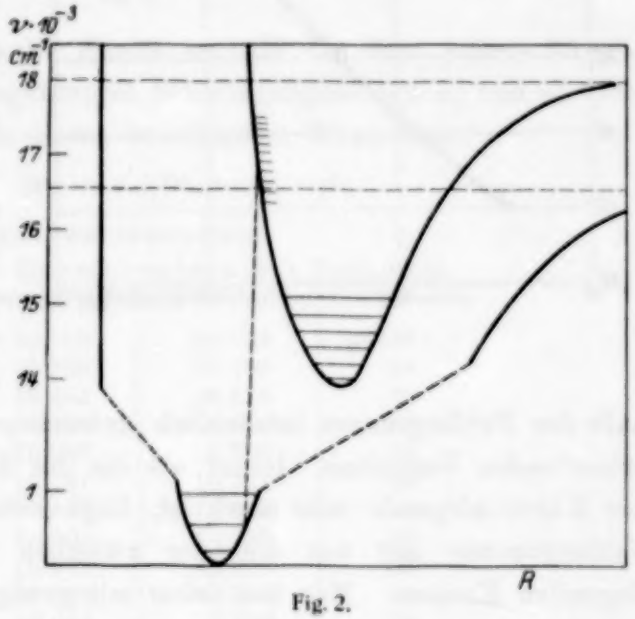


Fig. 2.

* Siehe F. W. Loomis, Molecular Spectra in Gases, Bull. Nat. Res. Council **57**, 262, 1927. Formel 8 würde z. B. zu einer unendlich großen Differenz der Schwingungszahlen der beiden Konvergenzen führen.

sich für J als Funktion von E eine Kurve von der Gestalt, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist, ergeben. Die Abszissen, welche den Ordinatenwerten $\frac{h}{2}$, $\frac{3h}{2}$, $\cdots (n + \frac{1}{2})h$ entsprechen, sind die gemessenen Terme. Die Kurve E läßt sich daher sofort aus den gemessenen Kantenfrequenzen konstruieren. Nun sieht man aus Gleichung (2), daß sich die so erhaltenen Kurven für die beiden Isotopen nur durch eine Maßstabsveränderung der Ordinaten im Verhältnis $\mu_{35} : \mu_{37}$ unterscheiden werden (abgesehen von dem ganz zu vernachlässigenden Einfluß der Masse auf die potentielle Energie). Die Kurve in Fig. 3 wurde erhalten, indem die gemessenen Kantenfrequenzen der stärkeren der beiden Serien (Isotop 35) als Abszissen aufgetragen wurden und als Ordinaten in willkürlichem Maße die ganzen Zahlen (Kreise in der Figur). Die Abszissen der Querstriche sind die gemessenen Kanten der neuen schwächeren Serie (Isotop 37). Die Ordinatendifferenzen einander folgender Querstriche sind innerhalb der Fehlergrenzen tatsächlich untereinander gleich und in dem zu erwartenden Verhältnis kleiner als die der Kreise. Da die Krümmung der Kurve nirgends sehr stark ist, liegt jeder Querstrich innerhalb der Fehlergrenzen auf der Geraden zwischen den beiden ihm zunächst liegenden Kreisen. Man hat daher mit genügender Annäherung

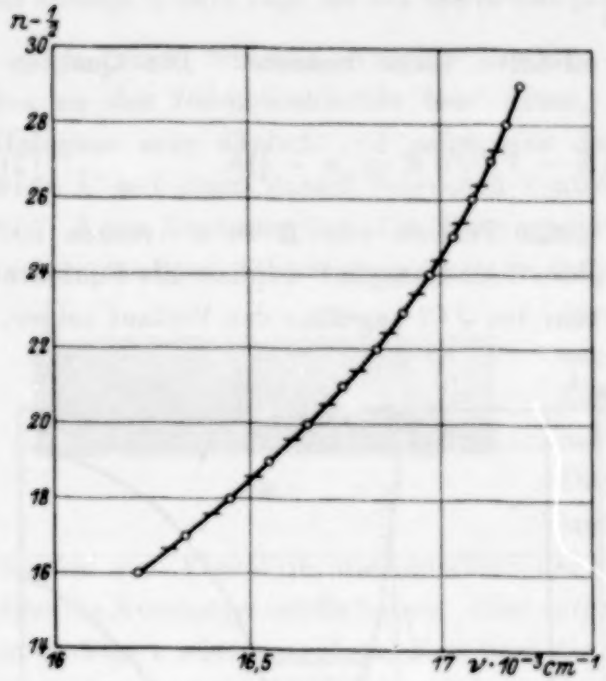


Fig. 3.

$$\frac{\nu_n - \nu_n'}{\nu_n - \nu_{n-1}} = n\left(1 - \frac{\mu_{35}}{\mu_{37}}\right). \qquad (3)$$

Die Frequenzen ν_n und ν_{n-1} entsprechen dem Isotop 35, ν_n' dem Isotop 37. In Fig. 4 ist die linke Seite von (3), die wir mit Δn bezeichnen werden, als Ordinate gegen die ganze Zahl n als Abszisse aufgetragen. Die gerade Linie in der Figur hat die Neigung $1 - \frac{\mu_{35}}{\mu_{37}} = 0{,}0214$, die man

aus (3) erwarten würde. Die Abweichungen der experimentellen Punkte von der Geraden liegen innerhalb der Fehlergrenze der Messungen. Da die Differenz $\nu_n - \nu'_n$ der Kantenfrequenzen und daher auch Δn für $n = 0$ verschwindet (bis auf zu vernachlässigende Größen), kann man durch Verlängerung der Geraden auf den Wert $\Delta n = 0$ den Anfangspunkt der Schwingungsquantenzahl n bestimmen. Auf diese Weise* sind die absoluten Werte von n in der ersten Spalte der nachstehenden Tabelle

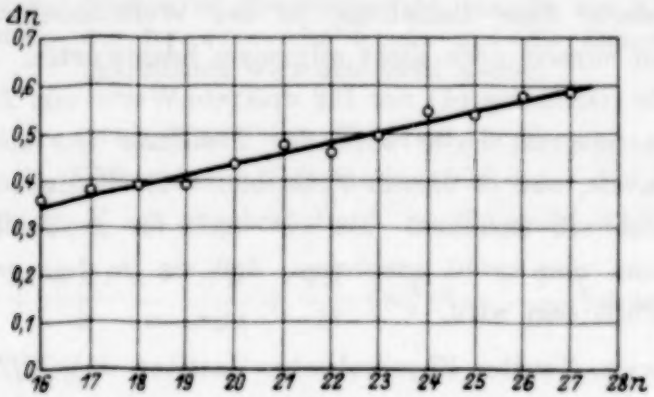


Fig. 4.

bestimmt worden. Die zweite Spalte enthält die dem Isotop 35, die dritte die dem Isotop 37 zugehörigen Schwingungszahlen ν_n und ν'_n. Die vierte Spalte enthält die aus diesen berechneten Werte von

$$\Delta n = (\nu_n - \nu'_n)/(\nu_n - \nu_{n-1}).$$

Kantenfrequenzen
und absolute Quantenzahlen der Isotopen.

16	16 215	16 294	36
17	16 338	16 408	38
18	16 451	16 516	39
19	16 557	16 618	39
20	16 657	16 708	43
21	16 747	16 791	48
22	16 831	16 871	46
23	16 905	16 939	49
24	16 972	16 999	55
25	17 032	17 056	54
26	17 084	17 103	58
27	17 129	17 146	59

Da die Längsdifferenzen $\Delta \nu_n$ in dem Bereiche der gemessenen Banden bei $n = 10$ schon fast linear mit n verlaufen, so kann man die

* Dabei ist allerdings angenommen, daß die Frequenzverschiebung in dem Bereich der beobachteten Banden kleiner als ein ganzes Schwingungsquant ist. Anderenfalls wäre $1/(0{,}0211) = 47$ zu den Werten von n zu addieren, was aber zu einem unmöglichen (negativen) Werte für die unteren Terme führen würde.

Frequenz der (0,0)-Bande mit großer Genauigkeit extrapolieren. Auf diese Weise ergibt sich 1,67 Volt für die erste Elektronenanregung des JCl-Moleküls.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Sommerfeldsche Quantenvorschrift, auf den anharmonischen Oszillator angewandt, für alle Werte der Schwingungsquantenzahl n zu der Beziehung

$$E = f(J/\mu) \tag{4}$$

führt. Inwiefern diese Beziehung in der Wellenmechanik verändert wird, läßt sich zurzeit noch nicht allgemein beantworten. Es ist zu beachten, daß die Gleichung (4) nur für diskrete Werte von E und J einen Sinn hat. In unserem Falle wird der Oszillator für kleine Quantenzahlen harmonisch, und in diesem Falle bleibt die Beziehung (4) auch in der Wellenmechanik bestehen. Da sie auch für große Quantenzahlen richtig ist, kann man wohl annehmen, daß sie in dem ganzen Bereich sehr genau erfüllt sein wird.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1928.

Untersuchungen über die Lichtquantentheorie.

Von **Tokio Takeuchi**, z. Z. in Berlin.

(Eingegangen am 6. Juli 1928.)

Durch einfache Rechnungen aus einer Anwendung der Schrödingerschen Wellengleichungen für die Bewegung der Elektronen auf die Lichtquantentheorie sind Brechungsindizes der Medien im Gravitationsfeld, Anzahl der Lichtteilchen in der Volumeneinheit, das Brewstersche Gesetz und die Superdispersion der gekrümmten Welt untersucht worden.

§ 1. Brechungsindizes der Medien im Gravitationsfeld. Die Bewegung des Elektrons im Gravitationsfeld unter der Wirkung des skalaren Potentials V ist gegeben durch die folgende Wellengleichung:

$$\Box \psi + \frac{4\pi i}{h}\frac{eV}{c}\frac{\partial \psi}{c\partial t} + \frac{4\pi^2}{h^2}\left(m_0^2 c^2 - \frac{e^2 V^2}{c^2}\right)\psi = 0$$

(i steht für $\sqrt{-1}$).

Wir beachten, daß im Schwarzschildschen Felde

$$ds^2 = -(\gamma^{-1} dr^2 + r^2 d\Theta^2 + r^2 \sin^2\Theta\, d\varphi^2) + \gamma c^2 dt^2,$$

wo

$$\gamma = 1 - \frac{2M}{r}$$

(M = Gravitationsmasse). Indem wir $\psi \sim e^{2\pi i \nu t}$ setzen, gewinnen wir leicht

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\left(\gamma^{-1} - \frac{2eV}{h\nu} + \frac{e^2V^2}{h^2\nu^2} - \frac{m_0^2 c^4}{h^2\nu^2}\right)\ddot{\psi} = 0,$$

denn es ist

$$\sqrt{g} = r^2 \sin\Theta, \quad g^{44} = \gamma^{-1}.$$

Wenn eine Lichtwelle, für deren elektrischen Lichtvektor E gesetzt ist, das Aggregat der Atome antrifft, erhält dieses ein elektrisches Moment $\mathfrak{M} = \frac{1}{4\pi\alpha} E$ (α = Proportionalitätsfaktor). Also ist die Arbeit, welche von der Lichtwelle dabei geleistet wird,

$$\frac{1}{2}\overline{E\mathfrak{M}} = \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\alpha}\overline{E^2}.$$

Wenn nun

$$\frac{1}{4\pi}\overline{E^2} = N h\nu$$

(N = Anzahl der Lichtquanten in der Volumeneinheit) gegeben ist, so erhält man auf ein einzelnes Lichtquant im Mittel der Arbeit

$$-eV = \frac{h\nu}{2\alpha}.$$

Man findet sofort den Brechungsindex in der Radialrichtung

$$n = \gamma^{-1}\sqrt{\gamma^{-1} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^2} - \frac{m_0^2 c^4}{h^2\nu^2}},$$

$$\approx \gamma^{-1}\sqrt{\gamma^{-1} + \frac{1}{\alpha}}.$$

(Für das Lichtquant haben wir zu setzen $m_0 \approx 0$.)

Im Minkowskischen Felde reduziert sich die Gleichung auf

$$n = \sqrt{1 + \frac{1}{\alpha}}.$$

§ 2. Anzahl der Lichtteilchen in der Volumeneinheit. Die Kontinuitätsgleichung ist

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu}\left[\sqrt{g}\, g^{\mu\nu}\psi_0^2\left(\frac{\partial W}{\partial x^\nu} - \frac{e\Phi_\nu}{c}\right)\right] = 0^{**}, \quad \mu, \nu = 1, 2, 3, 4,$$

wobei

$$\psi = \psi_0 e^{\frac{2\pi i}{h} W}.$$

Nun sind die Strömungskomponenten

$$\varrho_0 v^\mu \sim g^{\mu\nu}\psi_0^2\left(\frac{\partial W}{\partial x^\nu} - \frac{e\Phi_\nu}{c}\right).$$

Daraus erhält man

$$\varrho = \varrho_0 \frac{v^4}{c} \sim g^{44}\psi_0^2\left(\frac{\partial W}{\partial x^4} - \frac{eV}{c}\right)\frac{1}{c}$$

$$= \gamma^{-1}\psi_0^2\left(\frac{h\nu}{c} + \frac{h\nu}{2\alpha c}\right)\frac{1}{c}$$

$$= \gamma^{-1}\psi_0^2\frac{h\nu}{c^2}\left(1 + \frac{1}{2\alpha}\right)$$

$$\approx \gamma^{-1}\psi_0^2\frac{h\nu}{c^2}n.$$

---

* Guido Beck, ZS. f. Phys. **43**, 663, 1927.

** L. de Broglie, C. R. **185**, 381, 1927.

Im euklidischen und leeren Raum

$$\varrho \sim \psi_0^2 \frac{h\nu}{c^2}$$
$$= \psi_0^2 m$$

(m = Masse des Photons). Das ist das de Broglie'sche Resultat*.

Im Minkowskischen Felde haben wir durch Vernachlässigung der durch die Wechselwirkung der Felder der Lichtteilchen bedingten Ungenauigkeit

$$\varrho_0 v^1 \sim -\psi_0^2 \frac{\partial W}{\partial x}$$
$$= \psi_0^2 p \qquad (p = \text{Bewegungsgröße})$$
$$= \psi_0^2 \frac{h\nu}{v_p} \qquad (v_p = \text{Phasengeschwindigkeit})$$
$$= \psi_0^2 \frac{h\nu}{c} n.$$

Ferner ist

$$\varrho v^1 = \varrho \cdot v_e, \quad \varrho v^1 \cdot v_e = c^2 \varrho \quad \text{und} \quad v_e \approx c$$

(v_e = Gruppengeschwindigkeit, $c^2\varrho$ = Lichtdruck oder Lichtintensität), weil

$$v_p = \frac{c^2}{v_e} \frac{h\nu}{h\nu - eV}^{**}$$
$$= \frac{c^2}{v_e} \frac{1}{1 + \frac{1}{2\alpha}}.$$

§ 3. Das Brewstersche Gesetz nach der Lichtquantentheorie. Von größerem Interesse ist die Anwendung der Lichtquantentheorie auf das Brewstersche Gesetz.

i, r seien die Einfalls- und Brechungswinkel. Wir nehmen den einfallenden Strahl als in der Einfallsebene schwingend an. Zerlegen wir die einfallende Energiestrahlung, welche in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Trennungsfläche zweier Medien auffällt, nach den Richtungen der reflektierten und gebrochenen Strahlen, so erhalten wir

$$(\psi_i^2 - \psi_i^2) \cdot c \cos i = \psi_r^2 n \cdot v_e \cos r,$$
$$\approx \psi_r^2 n \cdot c \cos r.$$

Daraus folgt

$$\frac{\psi_i^2 - \psi_i^2}{\psi_r^2} = \frac{\operatorname{tg} i}{\operatorname{tg} r}.$$

* L. de Broglie, Nature **118**, 442, 1926.
** L. de Broglie, Ann. de phys. **3**, 22, 1925.

An der Trennungsfläche zweier Medien ist

$$(\psi_i - \psi_{i'}) \cos i = \psi_r \cos r.$$

Man hat dann sofort

$$\psi_{i'} = \psi_i \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)},$$

$$\psi_r = \psi_i \frac{2 \cos i \sin r}{\sin(i+r)\sin(i-r)}.$$

Für $i + r = \frac{\pi}{2}$ erhalten wir $\psi_{i'} = 0$, d. h. das Brewstersche Gesetz.

§ 4. Die Superdispersion der gekrümmten Welt. Die Ausbreitung des elektromagnetischen Potentials (oder der elektromagnetischen Kraft) für den Fall des leeren Raumes ist gegeben durch die folgenden Gleichungen:

$$(\Box + \lambda)\, \mathfrak{A}_\mu = 0 \quad \left[\text{oder } \left(\Box + \frac{4}{3}\lambda\right) F_{\mu\nu} = 0\right],$$

wobei $\sqrt{\lambda}$ die Krümmung der Welt bedeutet. Eine ebene Sinuswelle

$$\mathfrak{A}_\mu \sim e^{2\pi i \left[\nu t - \frac{\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{c}(\alpha x + \beta y + \gamma z)\right]},$$

wobei

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1, \quad \nu_0 = \frac{c}{2\pi}\sqrt{\lambda}$$

(c = Lichtgeschwindigkeit) im feldfreien Raume den oben aufgestellten Gleichungen genügt.

Also erhält man als Phasengeschwindigkeit

$$v_p = \frac{\nu c}{\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}} \; (> c).$$

Die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der Frequenz, d. h. die Superdispersion, welche natürlich zu klein ist, um beobachtet zu werden, bietet großes Interesse. Man findet, daß v_e, die Geschwindigkeit einer Wellengruppe, den folgenden Gleichungen genügt:

$$v_e = \frac{d\nu}{d\left(\frac{\nu}{v_p}\right)} = \frac{c\sqrt{\nu^2 - \nu_0^2}}{\nu} \; (< c), \quad v_p v_e = c^2.$$

Die Superdispersion ergibt sich auch aus der Wellengleichung für die Bewegung des Photons, denn seine Masse ist nicht Null. Man sieht, daß λ dem Rückwirkungsfaktor des Eigenfeldes des einzelnen bewegten Photons entspricht und ferner dem Sekundärstrahlungsglied beim Auftreffen der Lichtwelle auf das Aggregat der Elektronen ähnlich ist.

Tôkyô, 20. Oktober 1927.

Untersuchungen über die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Br-Dampf.

Von **W. Prokofjew** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1928.)

Es wurde die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Ba-Dampf neben den Linien $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$ und $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ untersucht. Das Verhältnis der Zahlen der Dispersionszentren für die erste und zweite Linie vermindert sich mit der Vergrößerung der Atomnummer sehr stark. Die relative Wahrscheinlichkeit A_2 des spontanen Überganges der Interkombinationslinie $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ genügt, wenn die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges der Linie $2\,^1P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ gleich Eins angenommen ist, sehr gut der Interpolationsformel $A_2 = \left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^{2,44}$. Hier bedeuten $\Delta\nu$ und $\delta\nu$ die Termdifferenzen $2\,^3P_2 - 2\,^3P_0$ und $1\,^1S_0$ — Schwerpunkt der $2\,^3P_{0,1,2}$-Terme in cm^{-1}. Die Resultate für Cd und Hg, welche von anderen Autoren gefunden waren, folgen dieser Beziehung ebenso gut. Die zu erwartenden relativen Wahrscheinlichkeiten für die Interkombinationslinie des Mg und Zn sind aus dieser Beziehung berechnet.

1. Einleitung. Die Atome der Erdalkalimetalle und im allgemeinen die Atome der Elemente der zweiten Reihe des periodischen Systems haben zwei Systeme von Termen, nämlich Systeme der Singuletterme und Systeme der Tripletterme. Von diesen beiden Systemen liegen die Singuletterme tiefer als die entsprechenden Tripletterme. Der tiefste Singulettterm $1\,^1S_0$ ist der Normalterm. Dieser Term entspricht einem sich im normalen unangeregten Zustande befindlichen Atom. Zwischen diesen beiden Termsystemen finden viele Interkombinationen statt, d. h. das Atom kann z. B. aus einem durch einen Tripletterm charakterisierten Zustande in einen anderen durch einen Singuletterm charakterisierten übergehen. Aus seinem normalen Zustande kann das Atom zwei verschiedene von Lichtabsorption begleitete Übergänge machen (Fig. 1). Der Übergang $1\,^1S_0 \longleftrightarrow 2\,^1P_1$ entspricht der Resonanzlinie der Systeme der Singulettterme (z. B. die bekannte Hg-Linie 1849,5), der Übergang $1\,^1S_0 \longleftrightarrow 2\,^3P_1$ der anderen Resonanzlinie, welche eine Interkombinationslinie ist (z. B. die bekannte Hg-Linie 2536,5). Im letzten Falle kann das Atom nur auf den mittleren der $2\,^3P_{0,1,2}$-Zustände übergehen, die beiden anderen Übergänge sind nach der Auswahlregel für die inneren Quantenzahlen verboten. Deshalb sind die Zustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ metastabile Zustände.

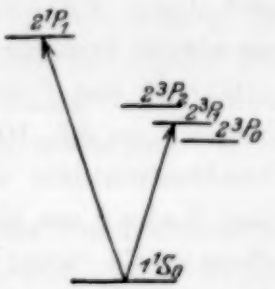


Fig. 1.

Die folgende Tabelle 1 gibt uns die Wellenlängen (nach Paschen-Götze) der Resonanzlinien der Elemente der zweiten Reihe des periodischen Systems, welche wir im weiteren benutzen werden.

Tabelle 1.

Elemente	Atomnummer Z	$1\,{}^1S_0 \longleftrightarrow 2\,{}^1P_1$	$1\,{}^1S_0 \longleftrightarrow 2\,{}^3P_0$
Mg	12	2852,22	4571,33
Ca	20	4226,73	6572,78
Zn	30	2139,33	3075,99
Sr	38	4607,52	6892,86
Cd	48	2288,79	3261,17
Ba	56	5535,53	7911,00
Hg	80	1849,50	2536,52

De Kronig* hat gezeigt, daß im allgemeinen die Intensitäten der Interkombinationslinien sehr klein sind, doch sind diese Linien bei Zn, Cd und Hg stärker und erscheinen in größerer Zahl als bei Mg, Ca und Sr. Daher ist anzunehmen, daß auch die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Linien, also auch für die Linien $1\,{}^1S_0 \longleftrightarrow 2\,{}^3P_1$ sehr klein sind.

Hierüber gibt es einige quantitative Angaben; so fanden Füchtbauer und Joos, Füchtbauer, Joos und Dinckelacker aus Absorptionsmessungen beim Hg-Dampf, daß für die Linie 2537 die Größe $f^{**} = 2{,}2 \cdot 10^{-2}$ *** und $f = 2{,}86 \cdot 10^{-2}$ **** ist. Nehmen wir das Mittel der beiden $f = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ an, so beträgt die Zahl der Zentren, die der Interkombinationslinie entspricht, nur 1 : 40 der Zahl aller Atome. Weiter fand Kuhn† aus Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene im Cd-Dampf für die Linie 2289 $f = 1{,}20$ und für die Linie 3262 $f = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$. So beträgt für Cd die Zahl der Zentren, welche der Interkombinationslinie entspricht, nur 1 : 600 der Gesamtzahl der Atome.

In der vorliegenden Arbeit sind die Verhältnisse der Zahlen der Dispersionszentren im Ca-, Sr- und Ba-Dampf für die Linien $1\,{}^1S_0 \rightarrow 2\,{}^1P_1$ und $1\,{}^1S_0 \rightarrow 2\,{}^3P_1$ nach der Methode der anomalen Dispersion†† bestimmt

---

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.

** $f = \frac{\mathfrak{N}_{2537}}{N}$, wo N die Gesamtzahl der Atome in Kubikzentimetern ist.

*** Ch. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

**** Ch. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

† W. Kuhn, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Mathem.-fysiske Meddelelser **7**, 12, 1926; siehe auch Naturw. **14**, 48, 1926.

†† Im weiteren abgekürzt „a. D."

worden. Qualitative Untersuchungen der a. D. für diese Elemente haben schon Schön* und Geissler** ausgeführt, doch gelang es ihnen, da sie eine sehr begrenzte Dampfschicht hatten (die Bogenflamme ist einige Millimeter breit), nicht, die a. D. bei der Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ des Ca zu beobachten; für Sr und Ba befinden sich die entsprechenden Linien außerhalb der Grenzen ihrer Beobachtungen, ihre Angaben reichen nur bis 6700—6800 Å.

2. Versuchsanordnung. Die Apparate und die Methode (die Hakenmethode von Roschdestwensky), nach welcher die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, waren die schon an a. O. beschriebenen ***. Das Metall wurde in ein Eisenrohr, welches sich in einem Quarzrohr befand, eingeführt. Das Quarzrohr wurde in einem 60 cm langen und 3 cm breiten Platinofen von Heraeus erhitzt. Das Eisenrohr diente dazu, das Quarzrohr vor der Zerstörung durch Erdalkali- und auch Alkalimetalle, welche als Verunreinigung vorkommen konnten, zu bewahren.

Für Beobachtungen an Ca wurde metallisches elektrolytisches Calcium von Kahlbaum genommen. Dieses Ca gab ein von großer a. D. begleitetes intensives Absorptionsspektrum des CaCl, welches aus einigen Bandengruppen im roten und gelben Teile des Spektrums besteht. Diese a. D. hat schon Geissler**** beobachtet. Außerdem war auch eine große a. D. bei der ersten Linie der Hauptserie des Li, bei D_1 und D_2 des Na, beim ersten und zweiten Dublett des K, bei der blauen Linie des Sr und eine sehr kleine, nur bei höheren Temperaturen erscheinende a. D. bei der grünen Linie des Ba zu beobachten.

Für den Fall des Sr wurde metallisches Strontium von Kahlbaum benutzt. Dieses Sr scheint eine Legierung, wahrscheinlich mit Natrium (sehr intensive Absorption der D_1 und D_2 des Na und der Banden des Na_2) zu sein; eine erhebliche Menge Hg war auch dabei. Das Absorptionsspektrum des Na_2 störte die Beobachtungen sehr stark, da die Banden das Gebiet der Sr-Linie 4607 fast ganz absorbieren; deshalb mußte das Metall vor der Beobachtung im Vakuum so lange erhitzt werden (auf etwa 500 bis 600° C), bis fast alle Na-Atome auf die kalten Teile des Rohres überdestilliert waren.

* F. Schön, ZS. f. wiss. Photogr. **5**, 349, 1907.

** H. Geissler, ebenda **7**, 89, 1909.

*** W. K. Prokofjew und W. N. Solowiew, ZS. f. Phys. **48**, 276, 1928. Beschreibung der Hakenmethode findet man bei D. S. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.

**** H. Geissler l. c.

Metallisches Barium stand nur in geringer Menge in Stücken von Kahlbaum zur Verfügung. Dieses Ba war schon stark oxydiert und war verschiedene Verbindungen mit Gasen eingegangen. Reines metallisches Barium war in sehr kleiner Menge vorhanden, doch konnte man dessenungeachtet die a. D. neben den beiden Ba-Linien kurze Zeit (etwa 2 Stunden) beobachten. Als Verunreinigung war nur Na zu bemerken.

Alle diese Metalle verbinden sich leicht mit vielen Gasen und dienen deshalb (insbesondere Mg und Ca) zur Reinigung der Hochvakuumapparate von Gasen. Die Dämpfe dieser Metalle absorbieren alle Gase im Quarzrohr, und man bekommt ein gutes Vakuum. Die Atome der Metalle bewegen sich dort ohne Zusammenstöße in allen Richtungen und kondensieren sich in erheblicher Menge auf den Glasplatten, mit welchen das Rohr an den Enden abgeschlossen wird. Der erste vorläufige Versuch zeigte das. Um dies zu verhindern, mußte Edelgas ins Rohr eingeführt werden. Nach einer Erhitzung (während 2 Stunden) des Rohres bis auf etwa 600° C *, wurde Argon von 3 bis 7 mm Druck hineingelassen. Die Anwesenheit des Argons erlaubte, die a. D. ohne Verunreinigung der Glasplatten sehr lange zu beobachten.

Die untersuchten Metalle Ca, Sr und Ba haben schon bei nicht sehr hohen Temperaturen, noch im festen Zustande, eine genügende Dampfdichte **. Deshalb konnte man hoffen, die a. D. bei den uns interessierenden Linien in einem Platinofen (bis 1200° C) beobachten zu können. Der vorläufige Versuch mit Ca zeigte, daß das tatsächlich der Fall ist. Bei der Temperatur von etwa 700° erschien bei der Linie 4226 eine merkliche a. D. Bei weiteren Versuchen, zu deren Beginn die ganze Fläche des Eisenrohrs mit kondensiertem Ca schon bedeckt war, erschien die a. D. früher, nämlich bei 570° C, entsprechend einer Dampfdichte von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm. Die a. D. nahm schnell zu und erreichte bald eine erhebliche Größe. Für die Linie 6573 erschien die a. D. viel später, nämlich bei 760 bis 830° C, sie nahm sehr langsam zu, und nur bei 860° C erreichte sie die für Messungen genügende Größe. Die weitere Erhitzung bis 1100° lieferte nichts Neues. Bei Sr und Ba erfolgte die Erscheinung ebenso, nur mit dem Unterschied, daß das Temperaturintervall zwischen dem Erscheinen der a. D. bei der Linie $1\,{}^1S_0 \rightarrow 2\,{}^1P_1$ und bei der Linie $1\,{}^1S_0 \rightarrow 2\,{}^3P_1$ kleiner ist. Bei Ba wurde diese Temperatur-

* Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt Rh-Thermoelement gemessen.

** O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 29, 1924; siehe auch Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tab., erster Erg.-Band, S. 721-723.

differenz nicht beobachtet, da die erste Aufnahme schon die Anwesenheit einer erheblichen a. D. bei der Linie 7911 zeigte. Bei tieferer Temperatur wurden keine Aufnahmen gemacht.

Diese qualitativen Beobachtungen zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit der Interkombinationslinie beim Übergang zu schwereren Elementen

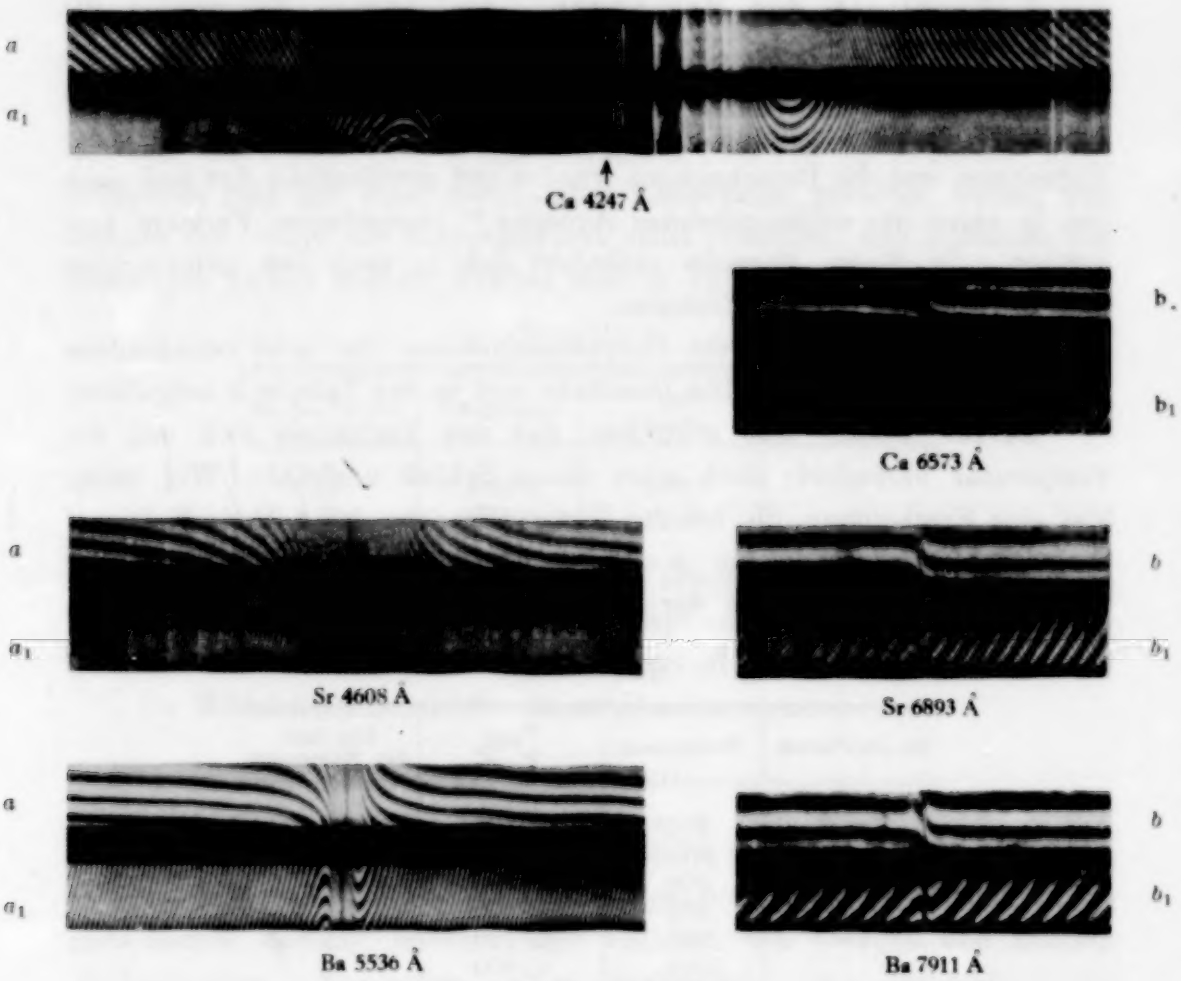


Fig. 2. Zweifach vergrößert.

wächst, und daß die Zahlen 1 : 600 für Cd und 1 : 40 für Hg nicht zufällig auftreten, sondern sich einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit fügen.

Die Aufnahmen, welche in Fig. 2 wiedergegeben sind, geben eine Vorstellung davon. Sie sind so gewählt, daß die Größe der a. D. bei den Linien $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ ungefähr dieselbe ist; dabei wird die a. D. für die Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$ beim Übergang vom Ca zu Sr und Ba deutlich kleiner. In den Aufnahmen a ist die a. D. bei der Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$ des Ca, Sr und Ba, in den Aufnahmen a_1 sind die Haken für dieselbe

Linie zu sehen. Die Aufnahmen b und b_1 enthalten die a. D. bzw. die Haken bei der Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ des Ca, Sr und Ba. Die Aufnahmen der a. D. bei den beiden Linien erfolgten entweder gleichzeitig oder eine nach der anderen. Die Aufnahmen der Fig. 2 wurden für Ca bei 1015° C, für Sr bei 810° C und für Ba bei 885° C gemacht.

3. Resultate der Messungen. Calcium. Es wurden die Linien 4227 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$) und 6573 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$) untersucht. Die Aufnahmen wurden erst gemacht, nachdem das Thermoelement eine bis zu 2° genau konstante Temperatur zeigte. Die Ausmessungen der Aufnahmen und die Berechnungen wurden auf gewöhnliche Art und nach den in einer der vorhergehenden Arbeiten* angegebenen Formeln ausgeführt. In diesen Formeln verändert sich je nach den untersuchten Linien der Wert des Koeffizienten.

Im ganzen wurden acht Gruppenaufnahmen für acht verschiedene Temperaturen gewonnen. Die Resultate sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Daraus könnte man schließen, daß das Verhältnis sich mit der Temperatur verändert; doch wäre dieser Schluß verfrüht. Wir haben hier eine Erscheinung, die bei den Untersuchungen der a. D. in K-Dampf beobachtet wurde**. Bei niedrigen Temperaturen am Anfang der Tabelle 2 ist die a. D. bei der Linie 6573 Å sehr klein, die Messungen

Tabelle 2.

Nr. der Platten	Temperatur	$\frac{\mathfrak{R}_{4227}}{\mathfrak{R}_{6573}}$	Die Zahl der Messungen
7 u. 8	856° C	25 500	2
12	871	25 500	4
13	908	28 300	3
14	935	28 600	3
15	965	30 500	5
17	1015	32 200	4
18	1050	33 200	8
19	1100	32 800	9

wurden in kleinen Entfernungen von der Absorptionslinie angestellt, bei welchen Abweichungen von den benutzten Formeln möglich sind. Ohne auf die Gründe dieser Abweichungen zurzeit näher einzugehen (diese Frage ist Gegenstand einer weiteren ausführlichen Untersuchung), nehmen

* W. K. Prokofjew und W. N. Solowiew, l. c.

** V. K. Prokofiev, Phil. Mag. **3**, 1010, 1927; W. Prokofjew und G. Gamow, ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927.

wir für das Verhältnis die konstante Größe an, welche von der Temperatur nicht abhängt, wie es schon für K geschehen ist*.

So erhalten wir für Ca

$$\frac{\mathfrak{N}_{4227}}{\mathfrak{N}_{6573}} = 33000.$$

Strontium. Es wurden die Linien 4608 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$) und 6893 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$) untersucht und drei Platten bei drei verschiedenen Temperaturen photographiert. Die erste dieser Platten wurde nicht berücksichtigt, da trotz der konstanten Temperatur die Dampfdichte sich sehr stark verändert; möglich, daß der Ofen vor der Aufnahme nicht genügende Zeit auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde, und deshalb der Dampf das Gleichgewicht nicht erreichte. Die Resultate der Messungen zweier anderer Platten sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3.

Nr. der Platten	Temperatur	$\frac{\mathfrak{N}_{4608}}{\mathfrak{N}_{6893}}$	Die Zahl der Messungen
42	850° C	1670	7
43	890	1650	8

Die a. D. neben der roten Linie war schon erheblich, alle Messungen wurden weiter als 1,3 Å von der Absorptionslinie ausgeführt, und deshalb war keine dem Ca analoge Abhängigkeit zu bemerken.

Im Mittel können wir für Sr annehmen:

$$\frac{\mathfrak{N}_{4608}}{\mathfrak{N}_{6893}} = 1660.$$

Barium. Es wurden die Linien 5536 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$) und 7911 Å ($1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$) untersucht. Das Ba-Präparat enthielt sehr wenig reines metallisches Barium; letzteres war reichlich von Oxyden und anderen Verbindungen umschlossen. Dies verhinderte die Verdampfung des Bariums. Die Temperatur wurde etwas erhöht, um eine intensive Verdampfung und die notwendige Dampfdichte zu bekommen. Die a. D.

Tabelle 4.

Nr. der Platten	Temperatur	$\frac{\mathfrak{N}_{5536}}{\mathfrak{N}_{7911}}$	Die Zahl der Messungen
36	885° C	144,5	2
37	940	147,2	3

* W. Prokofjew und G. Gamow, l. c.

wurde nur bei zwei Temperaturen photographiert, bei weiterer Steigerung der Temperatur fiel die a. D., weil der Vorrat an Barium zu Ende ging. Die Resultate sind in Tabelle 4 gegeben.

Mit Ba wurden zu wenig Messungen ausgeführt, als daß man auf eine etwaige Temperaturabhängigkeit hätte schließen können.

Der Mittelwert für Ba beträgt

$$\frac{\mathfrak{N}_{5536}}{\mathfrak{N}_{7911}} = 146.$$

4. Diskussion der Resultate. Im weiteren wollen wir zur Abkürzung die Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P_1$ mit dem Index 1, die Linie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^3P_1$ mit dem Index 2 versehen. In Tabelle 5 sind alle Resultate für diese beiden Linien, welche in vorliegender Arbeit und auch von anderen Autoren für andere Elemente der zweiten Reihe des periodischen Gesetzes erhalten wurden, zusammengestellt. Die erste Spalte gibt die Elemente, die zweite die Atomnummer der Elemente, die dritte die experimentell gefundenen Werte für das Verhältnis der Zahlen der Dispersionszentren für die beiden Linien. Auf die Bedeutung der folgenden Spalten wird später eingegangen werden.

Tabelle 5.

Elemente	Z	$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}$	$\frac{A_2}{A_1}$	$\log_{10}\frac{A_2}{A_1}$
Ca	20	33 000	$1{,}253 \cdot 10^{-5}$	— 4,902
Sr	38	1 660	$26{,}92 \cdot 10^{-5}$	— 3,570
Cd	48	600	$82{,}10 \cdot 10^{-5}$	— 3,086
Ba	56	146	$335{,}4 \cdot 10^{-5}$	— 2,474
Hg	80	40	$1329 \cdot 10^{-5}$	— 1,876

Die Zahlen der dritten Spalte zeigen eine sehr starke Veränderung des Verhältnisses und lassen auch eine Gesetzmäßigkeit erkennen. Zur besseren Erläuterung dieser Gesetzmäßigkeit wollen wir statt der Zahl der Dispersionszentren die Wahrscheinlichkeiten des spontanen Überganges betrachten. Wenn i und k den Anfangs- bzw. Endzustand des Atoms bei Absorption bedeuten, so gilt für die Zahl der Dispersionszentren die bekannte Formel

$$\mathfrak{N}_{ik} = N_i A_{ki} \frac{g_k}{g_i} \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2}. \tag{1}$$

In unserem Falle ist der Zustand $1\,^1S_0$ der Anfangszustand für die beiden Linien, und der Zustand $2\,^1P_1$ ist für die erste Linie und Zustand $2\,^3P_1$ für die zweite der Endzustand. Die Endzustände haben die gleichen

inneren Quantenzahlen $j = 1$ und somit auch gleiche statistische Gewichte g_k. Für die beiden uns interessierenden Linien ist das Verhältnis

$$\frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} = \frac{A_1}{A_2}\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^2 = \frac{A_1}{A_2}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2.$$

Aus dieser Formel bekommen wir das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit der Interkombinationslinie (Index 2) zu der Wahrscheinlichkeit der Hauptlinie (Index 1):

$$\frac{A_2}{A_1} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^2 : \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}. \qquad (2)$$

Setzen wir die Wahrscheinlichkeit A_1 der Hauptlinie gleich Eins, so liefert uns (2) die relativen Wahrscheinlichkeiten der Interkombinationslinien, welche in der vierten Spalte der Tabelle 5 enthalten sind. Sie zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit der Interkombinationslinie mit der Atomnummer sehr stark wächst, für Hg ist sie 1000 mal größer als für Ca. Die fünfte Spalte der Tabelle 5 gibt die Briggsschen Logarithmen dieser Wahrscheinlichkeiten. In Fig. 3 sind letztere als Funktion der Atomnummer der Elemente aufgetragen (Punkte).

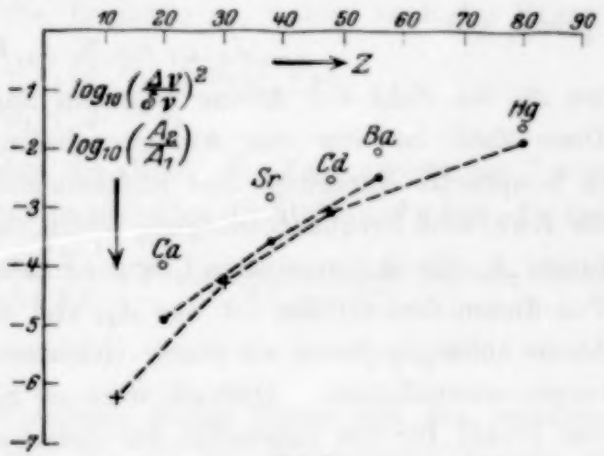


Fig. 3.

Fig. 3 veranschaulicht die erwähnte Gesetzmäßigkeit. Man sieht aber auch, daß der Hg-Wert etwas tiefer liegt, als es ihm nach der allgemeinen Gesetzmäßigkeit zukäme; dasselbe gilt auch für Cd. Diese Abweichung dürfte wohl im Wesen der Sache liegen und nicht einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben sein, da 1. in logarithmischem Maßstabe (Fig. 3) der Fehler von 20 % oder sogar von 50 % keine erhebliche Veränderung der Lage des Punktes liefern kann, und 2. die Elemente Ca, Sr und Ba einerseits und die Elemente Zn, Cd und Hg andererseits sich durch ihre innere Struktur unterscheiden. Jedenfalls können wir behaupten, daß die relative Wahrscheinlichkeit der untersuchten Interkombinationslinie eine Funktion der inneren Beschaffenheit der Atome ist und keine einfache Abhängigkeit von der Atomnummer allein zeigt. Wir wollen daher nach solchen Größen suchen, welche die innere Beschaffen-

heit besser charakterisieren als die Atomnummer. Dazu haben wir uns die Niveaus oder die Termwerte der in Betracht kommenden Atome zu vergegenwärtigen.

In einer theoretischen Betrachtung kommen de Kronig* und Pauli** zu dem Schluß, daß die Intensität der Interkombinationslinie wesentlich durch die Aufspaltung der Tripletterme $2\,^3P_{0,1,2}$ und die Entfernung dieser Triplettgruppe vom Singuletterm $1\,^1S_0$ bestimmt wird. Bezeichnen wir die Entfernung der Terme $1\,^1S_0$ vom Schwerpunkt der Termgruppe $2\,^3P_{0,1,2}$ durch $\delta\nu$ und die Triplettaufspaltung $2\,^3P_0 - 2\,^3P_2$ durch $\Delta\nu$, so ist nach Pauli die relative Intensität der Interkombinationslinie (wenn wir die Intensität der Hauptlinie gleich Eins setzen) annähernd proportional zu $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$.

Für die Intensität einer Linie, welche dem Übergang $k \to i$ entspricht, gilt

$$J_{k\to i} = N_k A_{ki} h\nu_{ki},$$

wo N_k die Zahl der Atome in einem angeregten Anfangszustande ist. Diese Zahl ist von den Anregungsbedingungen sehr stark abhängig (z. B. optische Anregung oder Elektronenstoß). ν_{ki} bedeutet die durch die Bohrsche Frequenzbedingung bestimmte Frequenz der ausgestrahlten Linie; A_{ki} die dem spontanen Übergang entsprechende Wahrscheinlichkeit. Von diesen drei Größen ist nur A_{ki} von der inneren Beschaffenheit der Atome abhängig (wenn wir starke elektrische Felder aus unseren Betrachtungen ausschließen). Deshalb wäre es richtiger, anzunehmen, daß die von Pauli für die Intensität der Interkombinationslinie gegebene Beziehung wirklich sich auf die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges dieser Linie bezieht. So ist

$$\frac{A_2}{A_1} \text{ annähernd proportional } \left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2. \qquad (3)$$

Auf Grund der in Tabelle 5 gegebenen Werte für A_2/A_1 haben wir zu bestimmen, wieweit dieser Schluß berechtigt ist, oder nach Möglichkeit eine bestimmte Beziehung zwischen der Wahrscheinlichkeit und den Termgrößen aufzustellen.

Betrachten wir die Tabelle 6. Die erste Spalte enthält die in Betracht kommenden Elemente; Mg und Zn, für welche es keine experimentellen Unterlagen gibt, sind auch eingeführt. In der zweiten Spalte steht der

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.

** W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, 255, 1926; siehe auch W. Kuhn, l. c. S. 83.

Tabelle 6.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elemente	$1\,^1S_0$ in cm^{-1}	Der Schwerpunkt der $2\,^3P_{0,1,2}$ Terme in cm^{-1}	$\Delta\nu$	$\delta\nu$	$\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$	$\log_{10}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$	$\log_{10}\left(\frac{A_2}{A_1}\right)$	$\frac{\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2}{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)}$	$\frac{\log_{10}\left(\frac{A_2}{A_1}\right)}{\log_{10}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2}$
Mg	61 663	39 772	61	21 891	$7{,}764.10^{-6}$	$-5{,}110$	—	—	—
Ca	49 305	34 042	158	15 263	$1{,}072.10^{-4}$	$-3{,}970$	$-4{,}902$	8,55	1,235
Zn	75 759	43 065	579	32 694	$3{,}136.10^{-4}$	$-3{,}504$	—	—	—
Sr	45 924	31 222	581	14 702	$1{,}562.10^{-3}$	$-2{,}806$	$-3{,}570$	5,81	1,271
Cd	72 533	41 288	1713	31 245	$3{,}006.10^{-3}$	$-2{,}522$	$-3{,}086$	3,665	1,223
Ba	42 029	28 946	1248	13 083	$9{,}099.10^{-3}$	$-2{,}041$	$-2{,}474$	2,71	1,212
Hg	84 182	42 393	6398	41 789	$2{,}344.10^{-2}$	$-1{,}630$	$-1{,}876$	1,76	1,151
									Mittelwert 1,22

Term $1\,^1S_0$ in cm^{-1} nach Paschen-Götze. Die dritte Spalte gibt die Lage des Schwerpunktes für die Tripletterme, welche nach der Formel

$$\frac{g_0(2\,^3P_0) + g_1(2\,^3P_1) + g_2(2\,^3P_2)}{g_0 + g_1 + g_2}$$

berechnet wurden; hier bedeuten die $(2\,^3P_i)$ die Zahlenwerte der Terme $2\,^3P_i$. Die vierte und fünfte Spalte enthalten die Größen $\Delta\nu$ bzw. $\delta\nu$ und endlich die sechste die Größe $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$. Diese Spalte zeigt, daß die Größe $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$ sich sehr stark verändert.

Für den quantitativen Vergleich dieser Werte mit den relativen Wahrscheinlichkeiten wollen wir, wie bei den Wahrscheinlichkeiten, zu den Briggsschen Logarithmen übergehen. Die $\log_{10}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$ sind in der siebenten Spalte aufgeführt und in Fig. 3 in demselben Maßstabe wie die Wahrscheinlichkeit aufgetragen (Kreise). Diese Punkte zeigen, daß die Größe $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$ sich gerade in dem Sinne verändert, wie die aus den Beobachtungen ermittelten Wahrscheinlichkeiten. Gleichung (3) gibt also den allgemeinen Charakter der Veränderung der Wahrscheinlichkeiten richtig wieder.

Die neunte Spalte der Tabelle 6, welche das Verhältnis $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2 \Big/ \left(\frac{A_2}{A_1}\right)$ enthält, zeigt jedoch, daß der Proportionalitätsfaktor der Formel (3) nicht konstant ist. Vielleicht läßt sich (3) befriedigen, wenn man annimmt, daß dieser Faktor eine Funktion der Atomnummer ist. Doch existiert

ein anderer konstanter Proportionalitätsfaktor, nämlich das Verhältnis $\log_{10}\left(\frac{A_2}{A_1}\right) : \log_{10}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$, welches in die zehnte Spalte der Tabelle 6 eingetragen ist. Wie man sieht, verändert sich dieser Faktor ganz unregelmäßig. Eine größere Abweichung bei Hg kann man durch den etwas größeren Beobachtungsfehler der beiden experimentellen Angaben* erklären. Der Mittelwert dieses Koeffizienten ist gleich 1,22. Die Einführung dieses Koeffizienten vor dem $\log\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$ entspricht einer Erhöhung der Potenz von $\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^2$ um das 1,22fache gegenüber der Gleichung (3). Endlich bekommen wir für die relative Wahrscheinlichkeit der Interkombinationslinie $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ die folgende experimentelle Formel:

$$\frac{A_2}{A_1} = \left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^{2,44}. \tag{4}$$

Es ist möglich, daß diese Gleichung keine theoretische Bedeutung hat, doch können wir jedenfalls behaupten, daß sie sehr gut die aus der Beobachtung ermittelten relativen Wahrscheinlichkeiten A_2 und das Verhältnis der Zahlen der Dispersionszentren wiedergibt, und daher auch die zu erwartenden relativen Wahrscheinlichkeiten und die Zahlen (relativen) der Dispersionszentren für die noch nicht untersuchten Elemente Mg und Zn berechnen. Tabelle 7 enthält die nach Formel (4) aus den Angaben der Tabelle 6 berechneten Werte der A_2 und ϱ_1/ϱ_2.

Tabelle 7.

Elemente	$\log_{10}\frac{A_2}{A_1}$	$\frac{A_2}{A_1}$	$\frac{\varrho_1}{\varrho_2}$
Mg	— 6,235	$5{,}822 \cdot 10^{-7}$	$6{,}68 \cdot 10^{5}$
Zn	— 4,277	$5{,}283 \cdot 10^{-5}$	$9{,}14 \cdot 10^{3}$

Die Werte von $\log_{10}\left(\frac{A_2}{A_1}\right) = \log_{10}\left(\frac{\Delta\nu}{\delta\nu}\right)^{2,44}$ für diese Elemente sind in Fig. 3 eingetragen (Kreuzchen). Diese beiden neuen Punkte zeigen, daß, wenn die Formel (4) für Zn und besonders für Mg im allgemeinen richtig ist, die Punkte für Cd und Hg nicht zufällig tief liegen. Scheinbar haben wir hier zwei verschiedene Gruppen von Elementen: 1. Ca, Sr und Ba, deren Werte auf einer Kurve liegen, und 2. Mg, Zn, Cd und Hg, deren Werte einer anderen Kurve angehören, welche tiefer als die erstere verläuft. Diese beiden Gruppen von Elementen unterscheiden sich sehr scharf nach ihrer inneren Atomstruktur. Die Atome des Ca, Sr und Ba

* Siehe Einleitung dieser Arbeit.

haben, nach Stoner, unter den valenten Elektronen acht Elektronen der Edelgase. Bei Zn, Cd und Hg haben wir außer diesen Edelgaselektronen noch zehn Elektronen der Fe-, Pd- und Pt-Gruppe. Bei Mg sind alle inneren Elektronenschalen vollständig gefüllt. Möglich, daß die Füllung der inneren Schalen für das Verhalten der äußeren Elektronen von großer Bedeutung ist, und daß deshalb Mg in die zweite Untergruppe gehört, bei welcher die Füllung der inneren Schalen größer ist als bei der ersten Untergruppe.

Die oben gefundenen relativen Wahrscheinlichkeiten der spontanen Übergänge $2\,^1P_1 \to 1\,^1S_0$ und $2\,^3P_1 \to 1\,^1S_0$ geben uns die Möglichkeit, die relative Lebensdauer τ der Zustände $2\,^1P_1$ und $2\,^3P_1$ zu beurteilen. Da aus diesen Zuständen nur ein Übergang möglich ist, so ist

$$\frac{1}{A_1} = \tau_1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{A_2} = \tau_2.$$

Für die relative Lebensdauer des Zustandes $2\,^3P_1$ können wir, wenn die Lebensdauer des Zustandes $2\,^1P_1$ gleich Eins gesetzt wird, schreiben:

$$\tau_2 = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{A_1}{A_2}. \tag{5}$$

Die Lebensdauer in angeregten oder metastabilen Zuständen ist für verschiedene Atome von vielen Autoren gemessen. Man nimmt gewöhnlich für die Lebensdauer der angeregten Zustände der Atome im Mittel 10^{-6} bis 10^{-8} sec an. Von allen uns hier interessierenden Atomen sind nur für Hg einige Messungen angestellt. Pringsheim* gibt für den Zustand $2\,^3P_1$ des Hg die Lebensdauer $\tau_2 = 1 \cdot 10^{-7}$ sec an. Aus den Zahlen der Tabelle 5 können wir mit Hilfe der Gleichung (5) τ_1 für den Zustand $2\,^1P_1$ des Hg berechnen und erhalten $\tau_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec.

Für alle anderen Elemente können wir die Lebensdauer τ_1 nach Formel (1) abschätzen. Versehen wir mit dem Index k den Zustand $2\,^1P_1$, mit dem Index i den Zustand $1\,^1S_0$, so ist, da $g_k = 3$ und $g_i = 1$:

$$\frac{\mathfrak{N}_{ik}}{N_i} = A_{ki}\,\tau_{ki}, \text{ wo } \tau_{ki} = \frac{3\,m\,e^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_{ki}^2} = C'\,\lambda_{ki}^2.$$

Die Größe $\frac{\mathfrak{N}_{ik}}{N_i}$ ist bei Cd nach Messungen von Kuhn** gleich 1,20. Dieses Verhältnis nimmt für weitere Glieder der Serie im allgemeinen ab; das haben die Beobachtungen von Roschdestwensky*** an Alkali,

* P. Pringsheim, Handb. d. Phys. Bd. XXIII, S. 491.

** W. Kuhn, l. c.

*** D. S. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.

die von Kopfermann und Ladenburg* an Ne, die von Carst und Ladenburg** an H und die theoretischen Rechnungen von Sugiura*** an H und Na gezeigt. Deshalb können wir annehmen, daß $\frac{\mathfrak{R}_{ik}}{N_i}$ für die Linie $2\,^1P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ aller in dieser Arbeit untersuchten Elemente bis auf einige Prozente gleich Eins ist. Dann finden wir, daß $A_{ki} \cong \frac{1}{\tau_{ki}}$ oder für den Zustand $2\,^1P_1$

$$\tau_1 = \frac{1}{A_1} \simeq \tau_{ki},$$

d. h. die Lebensdauer τ_1 des Zustandes $2\,^1P_1$ muß von der Größenordnung der klassischen Abklingungszeit sein.

Bei Hg ist $\tau_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec; für die anderen Elemente muß τ_1 auch von derselben Größenordnung wie bei Hg sein, doch ist zu berücksichtigen, daß τ_1 sich mit dem Quadrat der Wellenlänge verändert. Die zweite Spalte der Tabelle 8 zeigt die so berechneten (aus dem Hg-Werte $\tau_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec) Werte von τ_1 für alle hier in Betracht kommenden Elemente. Es ist zu bemerken, daß diese Zahlen nur der Größenordnung

Tabelle 8.

Elemente	τ_1	τ_2	Elemente	τ_1	τ_2
Mg . . .	$3{,}1 \cdot 10^{-9}$ sec	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$ sec	Cd . . .	$2 \cdot 10^{-9}$ sec	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$ sec
Ca . . .	$6{,}8 \cdot 10^{-9}$ „	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$ „	Ba . . .	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$ „	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$ „
Zn . . .	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$ „	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$ „	Hg . . .	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$ „	$1 \cdot 10^{-7}$ „
Sr . . .	$8 \cdot 10^{-9}$ „	$3 \cdot 10^{-5}$ „			

nach richtig sein können. Die dritte Spalte enthält die aus (5) mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 5 für die Lebensdauer τ_2 der Zustände $2\,^3P_1$ gefundenen Werte. Alle diese Zahlen geben ein bestimmtes Resultat: die Lebensdauer des Zustandes $2\,^3P_1$ wächst sehr stark **** mit der Verkleinerung der Atomnummer des Elements und nähert sich bei Ca und Mg der Lebensdauer der metastabilen Zustände. Die Lebensdauern der metastabilen Zustände sind nach Dorgelo†

für den $^3P_2$-Zustand des Ne . . . . . $\tau = 4 \cdot 10^{-3}$ sec
„ „ $^3P_0$ „ „ „ . . . . . $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$ „
„ „ $2\,^3P_2$ „ „ Hg . . . . . $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ „

* H. Kopfermann und R. Ladenburg, ZS f. Phys. **48**, 59, 1928.
** A. Carst und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 201, 1928.
*** Y. Sugiura, Journ. d. phys. (6) **8**, 113, 1927; siehe auch E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 477, 1926 die Formeln von W. Pauli; Phil. Mag. **4**, 495, 1927.
**** Dieses haben auch H. Kopfermann und R. Ladenburg in ihrer wichtigen Untersuchung über die a. D. im angeregten Neon betont (ZS. f. Phys. **48**, 34, 1928).
† H. B. Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925.

Diese Werte sind jedoch von der Temperatur stark abhängig. Bei — 196° C fand Dorgelo für den $^3P_2$-Zustand des Ne $\tau = 10^{-1}$ sec.

Dieses zeigt, daß die Zusammenstöße die Atome aus den metastabilen Zuständen herausstoßen, und daß die aus Beobachtungen von Dorgelo u. a. gefundene Lebensdauer nur durch die Zeit zwischen den Zusammenstößen bestimmt wird. Schließen wir diese Zusammenstöße (die vernichtenden Zusammenstöße) aus, so können wir das Auftreten der „verbotenen" Interkombinationslinien, welche dem metastabilen Zustande entstammen, erwarten. So hat Wood* die Resonanz der „verbotenen" Linie $2\,^3P_0 \rightarrow 1\,^1S_0$ in Hg beobachtet. Deshalb können wir behaupten, daß auch die metastabilen Zustände des Atoms ihre eigene Lebensdauer haben. Die Lebensdauer ist für verschiedene Zustände sehr verschieden. Wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer ist als die Lebensdauer des betreffenden Zustandes, so wird die Linie ausgestrahlt; ein solcher Zustand ist ein gewöhnlicher angeregter Zustand, aus welchem eine oder mehrere erlaubte Übergänge möglich sind. Wenn die Lebensdauer eines Zustandes größer ist als die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, so findet keine Ausstrahlung statt (verbotene Linien), die Zusammenstöße vernichten solche Zustände; hier haben wir einen „metastabilen" Zustand. Wir dürfen also die „verbotenen" Übergänge als mögliche Übergänge mit sehr kleiner Übergangswahrscheinlichkeit betrachten**.

Die Erdalkalien liefern ein Beispiel einer Metallreihe, bei der die Lebensdauer der Zustände $2\,^3P_1$ regelmäßig zunimmt, d. h. die Wahrscheinlichkeit des spontanen Überganges $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ regelmäßig abnimmt. Für einige Elemente dieser Reihe wird der Übergang $2\,^3P_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ fast „verboten".

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. S. Roschdestwensky für das große Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und Herrn A. N. Philippow für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. **4**, 466, 1927; siehe auch W. Grotrian, Naturwissensch. **16**, 182, 1928.

** Dieses hat auch W. Grotrian (Naturwissensch. **16**, 182, 1928) zur Erklärung vieler Nebellinien ausgesprochen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Ergänzungen zu den Spektren des Neons, Argons und Kryptons.

Von **W. Gremmer** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. Juli 1928.)

Es werden im Roten und Ultraroten mehrere neue Neon- und Argonlinien gefunden, die sich zum großen Teil als Glieder schon bekannter *sp*-, *ps*- oder *pd*-Serien deuten lassen. — Das Spektrum des Kryptons zeigt verschiedene konstante Schwingungsdifferenzen und einen ähnlichen Aufbau wie das Neon- und Argonspektrum. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeiten wird es wahrscheinlich möglich sein, das Spektrum des Kryptons zu analysieren.

Das große Rowlandsche Konkavgitter, welches dem Physikalischen Institut der Universität Berlin gehört, wurde der Reichsanstalt leihweise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle dem Direktor des Berliner Physikalischen Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Nernst, herzlicher Dank gesagt sei. Das Gitter wurde von Herrn Präsident Paschen hier in ähnlicher Weise für langfristige Aufnahmen fest aufgestellt wie das Tübinger Konkavgitter*. Die ganze Anordnung steht auf Betonsäulen. die auf dem Zementboden des Zimmers aufgemauert sind und einen Kreisbogen aus Schieferplatten tragen. Auf den Schieferplatten sind mit Haltern die Eisenschienen für die photographischen Platten montiert. Der Spalt steht an dem einen Ende der Eisenschienen, das Gitter auf einer besonderen Betonsäule. Der Spalt ist vor einer Tür zu einem Nebenzimmer angebracht, das die Lichtquelle mit Nebenapparaten enthält und lichtdicht gegen den Gitterraum abgeschlossen ist. Bei einem ersten Aufstellungsversuch wurde die Gitternormale wie in Tübingen in Richtung der ersten Beugungsordnung der Wellenlänge 12 400 Å.-E. gelegt. Es zeigte sich indessen, daß dabei das Gebiet größerer Wellenlängen als 17 000 Å.-E. in erster Ordnung oder 5700 Å.-E. in dritter Ordnung wegen ungenügender Linienschärfe unbrauchbar war. Auch im übrigen Spektrum war die Linienschärfe nicht so gut wie bei dem Tübinger Gitter. Eine starke Linie erzeugte außerdem in ihrer Umgebung zerstreutes Licht. Der dunkle Hintergrund des Spektrums von Helium wurde besonders in der ersten Ordnung aufgehellt durch das von den wenigen starken Linien

* E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Berlin, Julius Springer, 1925, S. 150.

herrührende zerstreute Licht. Die regulären Gittergeister waren sehr schwach. Dafür trat schwach eine Art von Lymanschen Geistern auf, die indessen durch ihre große Unschärfe als solche kenntlich waren.

Dagegen zeichnet sich das Gitter durch eine nach langen Wellenlängen zunehmende Lichtstärke der ersten Ordnung aus, deren Ausnutzung lohnend erschien, zumal die Unschärfe der Linien im Rot und Infrarot nicht so störte bzw. so groß war wie die kürzerer Wellenlängen.

Das Gitter erhielt daher nach Angaben und Kontrollmessungen des Herrn Präsident Paschen eine endgültige Aufstellung derart, daß die Normale bei der Wellenlänge erster Ordnung 9300 Å.-E. lag, und daß das Gebiet 2000 bis 18000 Å.-E. erster Ordnung zur Verfügung stand. In dieser Aufstellung waren die oben erwähnten Fehler verkleinert und im Rot die Lichtstärke groß und die Definition gut.

Das Gitter hat einen Krümmungsradius von 4 m, eine Teilung von 568 Linien pro Millimeter. Die Striche sind 6 cm lang, und eine Fläche von 14 cm Breite ist geteilt. Die Dispersion beträgt in der Normalen 4,43 Å.-E. pro Millimeter in erster Ordnung. Die Lichtstärke im Rot scheint verursacht durch besonders tiefe Striche der Teilung. Die dabei unvermeidlichen Unregelmäßigkeiten der Teilung wirken bei längeren Wellenlängen weniger als bei kurzen. Solche Gitter zeigen nicht mehr die gewöhnlichen regelmäßigen Geister, sondern über das ganze Spektrum verbreitetes zerstreutes Licht, welches besonders von kurzen Wellenlängen herrührt. Das Gitter wurde schon von Kayser und Runge benutzt und beschrieben. Der von ihnen betonte starke Abfall der Intensität nach kurzen Wellenlängen ist bei der obigen Aufstellung nicht vorhanden. Das Gitter ist bei 2000 Å.-E. erster Ordnung immer noch ziemlich lichtstark. Zu der Justierung der Anordnung wurden außer dem Spektrum des Eisenbogens und der Vakuum-Quecksilberlampe Geisslerröhren mit Edelgasfüllung benutzt. Die Röhren stammen von Götze in Leipzig und enthalten als Verunreinigung Spuren von Sauerstoff und Wasserstoff. Die Geisslerröhren wurden mit einer Hochspannungsbatterie von 1600 Volt betrieben und mit Strömen bis $^1/_{100}$ Amp. belastet. Das aus der Kapillaren axial in Längssicht heraustretende Licht wurde mit einem Glasachromaten auf die Mitte des Spaltes abgebildet. Die Belichtungszeiten betrugen 36 bis 60 Stunden, und es zeigte sich auch hier der große Vorteil der in Tübingen zuerst mit Erfolg versuchten festen Verbindung aller optischen Teile durch Mauerwerk statt durch Metallschienen. Die Anordnung bleibt konstant, wenn die Temperatur bis auf $^1/_{10}{}^0$ C konstant gehalten wird, und leidet nicht durch Erschütterungen, die hier in der Reichsanstalt recht

bedeutende sind, da Wände und Fußboden des Zimmers nicht so stabil wie in Tübingen sind. Für Aufnahmen im ultravioletten und sichtbaren Spektrum wurden Agfa Ultra Special, Extra Rapid, Chromo und Panchromatische Platten benutzt, während für Aufnahmen im Rot und Ultrarot mit Dicyanin A bzw. Neocyanin sensibilisierte Platten von Schleussner und Eisenberg benutzt wurden. Damit wurde das rote und infrarote Spektrum einiger Edelgase vollständig photographiert und eine erhebliche Ergänzung dieses Teiles ermöglicht. Hierüber soll jetzt berichtet werden.

Neon. Das Spektrum des Neons war eines der ersten, welches nach der Aufstellung des Gitters photographiert wurde. Die dabei neu gefundenen Linien wurden gegen bekannte im Ultraroten von Meissner*, im Sichtbaren von Paschen** angegebene Neonlinien gemessen. Einige bis jetzt als Neonlinien gedeutete Linien, wie sie von Meissner und Paschen angegeben sind, konnten jedoch auf den Platten nicht gefunden werden. Ihre Intensitäten und Wellenlängen sind:

Intensität	λ_{Luft}	Beobachter	Intensität	λ_{Luft}	Beobachter
0	9399,10	Meissner	0	8822,66	Meissner
1	9368,02	"	0 ?	7528,56	"
0	9345,06	"	0	7495,31	"
0	9234,08	"	3	7125,37	
0	9105,18	"	1	6161,123 ?	Paschen
0	8958,46	"	0,5	6102,568 ?	"
0	8937,00	"	2	5933,958 ?	"
0	8829,25	"	4	5922,709	"
0	8827,55	"	1	5891,521 ?	"

Diese Linien gehören wahrscheinlich nicht zum Spektrum des Neons, sondern müssen von irgendwelchen Verunreinigungen herrühren.

Intensität	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
1	8892,02	11 242,94	11 242,72	$2{,}5\ s_5 - 5\ p_6$
1	8024,26	12 458,79	12 459,16	$2{,}5\ s_5 - 6\ p_6$
1	7572,06	13 202,84	13 202,06	$2{,}5\ s_5 - 7\ p_6$
1	8929,18	11 196,16	11 196,03	$2{,}5\ s_5 - 5\ p_9$
1	8041,90	12 431,46	12 431,77	$2{,}5\ s_5 - 6\ p_9$
2	7307,93	13 679,99	13 681,11	$2{,}5\ s_5 - 8\ p_9$?

* K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **58**, 333, 1919.

** F. Paschen, ebenda **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920.

Intensität	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
0	9052,69	11 043,41	11 043,52	$2{,}5\ s_4 - 5\ p_7$
1	8941,45	11 180,80	11 180,82	$2{,}5\ s_4 - 5\ p_3$
2	8093,26	12 352,51	12 352,86	$2{,}5\ s_4 - 6\ p_3$
1	7621,33	13 117,47	13 117,52	$2{,}5\ s_4 - 7\ p_3$
1	8470,72	11 802,12	11 801,32	$2{,}5\ s_4 - 5\ p_4$
1	7670,85	13 032,77	13 032,07	$2{,}5\ s_4 - 6\ p_4$
0	8962,24	11 154,85	11 155,71	$2{,}5\ s_2 - 5\ p_1$
1	8076,13	12 378,76	12 379,80	$2{,}5\ s_2 - 6\ p_1$
1	7612,21	13 133,19	13 131,44	$2{,}5\ s_2 - 7\ p_1$
2	7325,57	13 647,05	13 647,85	$2{,}5\ s_2 - 8\ p_1$
1	8714,52	11 471,93	11 475,66	$2{,}5\ s_2 - 6\ p_{10}$?
0	8170,39	12 235,96	12 239,25	$2{,}5\ s_2 - 7\ p_{10}$?

Es folgen nun die im Spektrum des Neons neu gefundenen Linien:

Intensität	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
1	9547,42	10 471,16	10 471,13	$2\ p_2 - 3\ d_6$
2	9534,21	10 485,67	10 485,77	$2\ p_2 - 3\ d_5$
2	9459,18	10 568,84	10 568,74	$2\ p_2 - 3\ d_3$
3	9425,34	10 606,79	10 606,78	$2\ p_3 - 3\ d_5$
2	9373,21	10 665,78	10 665,71	$2\ p_4 - 3\ d_5$
3	9326,43	10 719,28	10 719,16	$2\ p_3 - 3\ d_2$ M
1	9275,97	10 777,59	10 778,09	$2\ p_4 - 3\ d_2$
3	8792,49	11 370,22	11 370,18	$2\ p_2 - 3\ s_1'''$
2	8767,57	11 402,54	11 402,62	$2\ p_7 - 3\ d_5$
4	8635,37	11 577,10	11 577,17	$2\ p_4 - 3\ s_1'''$
2	7944,22	12 584,31	12 584,41	$2\ p_8 - 3\ s_1''''$

Wie ersichtlich, lassen sich alle Linien als Anfangsglieder schon beobachteter Serien sehr gut einordnen. Linie 9326,43 ist schon von Meissner beobachtet [9326,66], aber nicht als Kombination gedeutet worden. Von der Serie $2\ p_7 - m\ d_5$ war noch kein Glied beobachtet, trotzdem diese Serie nach dem Kombinationsschema von Landé* theoretisch möglich und zu erwarten ist.

Intensität	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	$\nu_{ber.}$	Kombination
1	6640,80	15 054,28	15 054,26	$2\ p_4 - 3{,}5\ s_4$
1	5520,63	18 108,83	18 108,84	$2\ p_4 - 4{,}5\ s_4$
2	5591,15	17 880,37	17 880,59	$2\ p_1 - 6\ d_5$
3	9665,40	10 343,34		$2\ p_{10} - 2{,}5\ s_5$
3	9486,69	10 538,18		$2\ p_{10} - 2{,}5\ s_4$
7	8988,58	11 122,18		$2\ p_{10} - 2{,}5\ s_3$ M
7	8866,04	11 275,90		$2\ p_{10} - 2{,}5\ s_2$

* A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921.

Von der Serie $2p_4 - ms_4$, die durchaus zu erwarten, aber noch nicht beobachtet war, konnten obige zwei Glieder gefunden werden. Die Kombination $2p_1 - 6d_5$ schließt sich den schon von Paschen gefundenen Linien $2p_1 - 4d_5$ [7138,27] und $2p_1 - 5d_5$ [6052,41] an. Die schon von Meissner beobachtete Linie 8988,58 konnte als Kombination $2p_{10} - 2{,}5s_3$ gedeutet werden. Die bis jetzt nur interpolierten Terme $2{,}5s_k$ können durch die gefundenen Kombinationen $2p_{10} - 2{,}5s_k$ direkt errechnet werden. Die sich ergebenden Termwerte sind:

$2{,}5s_5$	$2{,}5s_4$	$2{,}5s_3$	$2{,}5s_2$
15 328,31	15 133,47	14 549,47	14 395,75
15 332,17	15 141,50	14 554,98	14 396,28

In der unteren Zeile der Tabelle sind die von Paschen interpolierten Terme gegeben. Die Übereinstimmung ist eine sehr zufriedenstellende.

Diese Glieder der im Ultraroten mit der Grenze $2{,}5s_i$ auslaufenden Serien konnten beobachtet werden. Die Kombinationen mit $2{,}5s_5$ und $2{,}5s_4$ zeigen eine genügende Übereinstimmung der beobachteten und errechneten Wellenzahlen. Nicht so gut ist diese Übereinstimmung der Glieder mit $2{,}5s_2$. Eine Kombination $2{,}5s_3 - mp_k$ konnte nicht gefunden werden.

Außer obigen Linien, die alle eingeordnet werden konnten, wurden noch folgende Neonlinien schwacher Intensität beobachtet:

8880,9	7405,3	5933,9	5311,1	4384,3
8877,8	7397,2?	5917,0	5300,7	4382,5
8782,0	7385,4	5908,9	5271,6	4381,9
8750,6	7294,7	5893,0	5137,0	4342,4
8739,1	7110,5	5884,9	5123,3	4321,2
8728,0	7104,2	5796,3?	4914,2	4309,8
8726,7	7102,0	5795,5?	4861,6	4290,3
8702,8	7094,1	5787,7?	4843,9	4253,8
8606,3	7092,3	5732,3	4741,0	4246,2
8208,4	6624,4	5724,5?	4735,0	4237,7
8162,9	6562,8?	5708,3	4602,4	4220,0
7763,6	6375,0	5624,9?	4558,6	4216,1
7758,1	6168,6?	5609,4?	4512,3	4206,8
7696,8	6084,7?	5593,5?	4503,0	4047,2
7627,6	6081,8?	5546,9?	4470,5	4044,0
7619,2	6059,8?	5460,5	4441,0	3622,0
7607,5	6040,8	5453,0	4393,6	3559,7?
7592,5	6038,0	5430,7	4392,4	3539,7?

Diese Linien konnten in der Kapillare eines Neon-Geisslerrohres beobachtet werden. Es bleibt dahingestellt, ob es sich um Verunreinigungen oder Neonfunkenlinien handelt.

Argon. Das Spektrum des Argons ist von Meissner* erst kürzlich analysiert worden. Auch hier konnten wie beim Neon auf Aufnahmen mit dem großen Gitter einige neue Linien gefunden werden. Sie wurden gegen die von Meissner angegebenen Linien gemessen. Folgende von Meissner angegebene Linien sind jedoch auf den Platten nicht zu finden:

Intensität	λ_{Luft}	ν_{vac}	Bemerkungen
0	9766,58	10 236,20	
1	8094,08	12 351,32	$2\,p_2 - 4\,d_2$
1	7960,76	12 558,16	$2\,p_3 - 4\,d_2$
0	7679,54	13 018,06	
0	7666,99	13 039,34	
0 *u*	7594,48	13 163,84	
0	7500,70	13 328,42	$(2\,p_3 - 4\,s_1'')$?
1	7267,20	13 756,67	$2\,p_1 - 4\,s_4$
2	7176,34	13 930,85	
1	7108,60	14 063,60	

Diese Linien konnten nicht gefunden werden.

Es folgen nun die im Spektrum des Argons neu gefundenen Linien:

λ_{Luft}	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	Kombination
9075,35	11 015,81	11 015,64	$2\,p_2 - 4\,d_6$
9057,29	11 037,80	11 037,54	$2\,p_1 - 3\,s_4$
8962,82	11 154,16	11 154,97	$2\,p_2 - 4\,d_5$
8874,18	11 265,61	11 267,12	$2\,p_{10} - 3\,s_1'$
8784,38	11 380,73	11 380,35	$2\,p_4 - 4\,d_6$
8578,20	11 654,26	11 654,45	$1\,s_2 - 2\,p_5$ M
8366,41	11 949,26	11 948,49	$2\,p_2 - 4\,d_1''$
8224,72	12 155,17	12 155,21	$2\,p_3 - 4\,d_1''$
8151,86	12 263,79	12 263,75	$2\,p_2 - 3\,s_4$
7248,85	13 791,49	13 791,61	$2\,p_1 - 5\,d_2$
7025,14	14 230,69	14 230,46	$2\,p_8 - 4\,d_2$ M
6566,51	15 224,59	15 224,54	$2\,p_3 - 5\,d_2$ M
6515,98	15 342,65	15 342,87	$2\,p_{10} - 4\,d_1''$ M
6314,39	15 832,47	15 832,24	$2\,p_1 - 7\,d_5$
6244,62	16 009,36	16 009,07	$2\,p_2 - 5\,s_1''''$ M
6222,74	16 065,66	16 065,72	$2\,p_1 - 7\,d_2$
6011,33	16 630,68	16 630,64	$2\,p_1 - 5\,s_2$
5922,02	16 881,46	16 881,64	$2\,p_5 - 6\,d_2$

* K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927.

Diese Linien konnten alle als Kombinationen gedeutet werden und lassen sich in die von Meissner angegebenen Serien einordnen. Die mit M bezeichneten Kombinationen sind schon von Meissner beobachtet und gedeutet worden.

Außer obigen Linien wurden noch folgende Linien schwacher Intensität beobachtet:

λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$	λ_{Luft}	$\nu_{beob.}$
9459,64	10 568,33	7860,48	12 718,37
9198,58	10 868,26	7859,71	12 719,61
9180,07	10 890,18	7802,51	12 812,88
9073,32	11 018,28	7677,40	13 021,64
9066,79	11 026,21	7543,96	13 252,04
8992,38	11 117,48	7431,23	13 453,03
8966,04	11 150,15	7420,48	13 472,52
8840,27	11 308,75	7226,45	13 834,24
8736,77	11 442,73	7192,15	13 901,47
8714,70	11 471,72	7042,77	14 195,06
8616,09	11 603,00 G?	7027,01	14 229,08
8561,36	11 677,15	7020,45	14 240,20
8392,27	11 912,43	7018,08	14 245,01
8353,52	11 967,70	7004,08	14 273,49 G?
8332,25	11 998,26	6926,70	14 432,91 G?
8282,14	12 070,87	6833,06	14 630,70
8255,11	12 110,40	6640,27	15 055,48
8178,91	12 223,22	6623,72	15 093,09
8171,99	12 233,57	6506,51	15 364,99
8143,59	12 276,20	6487,53	15 409,93
8079,72	12 373,27	6380,67	15 668,01
7910,43	12 638,09	6002,85	16 654,15
7907,59	12 642,58	5899,78	16 945,10

Diese Linien konnten in der Kapillare eines Argon-Geisslerrohres beobachtet werden. Es werden wohl Verunreinigungen oder Argonfunkenlinien sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß ein Teil obiger Linien zu den Bergmannserien des Argonbogenspektrums gehört.

Krypton. Auf Gesetzmäßigkeiten im Bau des Kryptonspektrums machte zuerst Emil Paulson* aufmerksam. Er findet zwischen verschiedenen Linien eine konstante Differenz $\Delta\nu = 945{,}2$ und gibt fünf Linienpaare mit dieser Differenz an. Merril** findet bei der Untersuchung des roten und ultraroten Kryptonspektrums drei weitere Linienpaare mit derselben Differenz. Daraufhin untersuchte Meggers*** interferometrisch diese acht Linienpaare genau und bestimmte das

* Emil Paulson, Ann. d. Phys. **45**, 428, 1914.
** Paul W. Merril, Scient. Pap. Bur. of Stand. Nr. 345, 1919.
*** W. F. Meggers, ebenda Nr. 414, 1921.

$\Delta\nu = 945{,}028$. Die Abweichungen von diesem Mittel sind sehr gering und innerhalb der Fehlergrenzen, so daß die Vermutung naheliegt, obige Differenz als Differenz zweier Terme des Kryptonspektrums zu deuten.

Die Resonanzlinien des Kryptons sind von Taylor* zuerst im Ultravioletten photographiert worden. Als Differenz ihrer Wellenzahlen findet er $\Delta\nu = 4930$. Diese Differenz konnte er auch an zwei weiteren Linienpaaren des Kryptonspektrums nachweisen. Dorgelo und Abbink** untersuchten ebenfalls das ultraviolette Spektrum des Kryptons. Sie fanden außer verschiedenen neuen ultravioletten Kryptonlinien dieselben Resonanzlinien wie Taylor.

Krypton. $1s_i - 2p_k$.

j	Terme	1 $1s_2$	0 $1s_3$	1 $1s_4$	2 $1s_5$	Δp_{ik}
0	$2p_a$	?		?		
2	$2p_b$	8 263,3 12 098,4		5 870,8 17 028,6	5 562,3 17 973,1	26,0
1	$2p_c$	8 280,9 12 072,6	7 854,9 12 727,5	5 879,9 17 002,5	5 570,4 17 947,1	323,0
1	$2p_d$	8 508,8 11 749,3	8 059,4 12 404,4	5 993,7 16 679,5	5 672,4 17 624,2	3503,3
0	$2p_e$	? 8 246,1 *		7 587,3 13 176,2		969,7
2	$2p_f$	? 7 276,4 *		8 190,1 12 206,5	7 601,5 13 151,7	158,9
2?	$2p_g$	? 7 117,5 *		8 298,1 12 047,6	7 694,5 12 992,7	656,9
1?	$2p_h$	? 6 460,5 *	? 7 115,5 *	8 776,8 11 390,6	8 104,2 12 335,9	13,2
3	$2p_i$				8 112,9 12 322,7	1125,9
1	$2p_k$	? 5 321,7 *	? 5 976,7 *	9 751,7 10 251,8	8 928,7 11 196,8	
Δs_{ik}		655,0	4275,1	944,9		

* Lucien B. Taylor, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 658, 1926.

** H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, ZS. f. Phys. **47**, 221, 1927.

Durch neue Aufnahmen des gesamten Kryptonspektrums und Suchen nach vorhandenen und zu erwartenden Differenzen der Wellenzahlen, besonders $\Delta\nu = 945$ und $\Delta\nu = 4930$, gelang es, Gesetzmäßigkeiten im Kryptonspektrum nachzuweisen. Starke Linien konnten in ein Schema eingeordnet werden, das dem von Meissner* angegebenen Schema $1s_i - 2p_k$ für Argon entspricht (s. Tabelle). Neu gefunden sind die Linien $1s_4 - 2p_d = 5993{,}7$, $1s_5 - 2p_d = 5672{,}4$, sowie $1s_4 - 2p_k = 9751{,}7$. Die Linien, die zu den mit * bezeichneten Wellenzahlen gehören, liegen weit im Ultraroten und sind noch nicht bekannt. Die Zuordnung der inneren Quantenzahlen entspricht hinsichtlich der s-Terme vollkommen derjenigen von Neon und Argon. Auffallend ist die ziemlich große Differenz zwischen $1s_5$ und $1s_3$. Aus den Spektren des Neons und Argons ist bekannt, daß die verschobenen Serien nahezu sich um $1s_5 - 1s_3 = A$ von Serien vom Ritztypus unterscheiden. Es wäre somit beim Krypton mit einer Verschiebungskonstanten von ~ 5220 zu rechnen. Diese Abschirmkonstante bewirkt auch die große Differenz $2p_d - 2p_e$. Die Terme $p_a \to p_d$ gehören verschobenen Serien an, während $p_e \to p_k$ normale Termfolgen sind. Der sehr große Betrag der Abschirmkonstanten erschwert die Analyse des Spektrums. Es gelingt nicht, von den verschobenen Serien mehr als zwei oder drei Glieder zu bekommen; die Terme werden dann negativ.

Es ist gelungen, mit Hilfe der konstanten Differenzen der s_i Serien $1s_i - mp_k$ zu finden. Damit ist auch die Folge der mp_k-Terme bestimmt worden. Die Serienordnung wird gegeben werden, sobald die betreffenden Wellenlängen genau gemessen und die Terme genauer errechnet sind.

Charlottenburg, Physik.-Techn. Reichsanstalt, Lab. d. Präsidenten, Juli 1928.

---

* K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926.

Zur Physik der Schaubilder.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 9. Juli 1928.)

§ 1. Allgemeines über Schaubilder und deren Transformationen. § 2. Die „Lichtstärke". § 3 bis 5. Die Sp. Rel.-Th. ist nichts anderes als eine genäherte Darstellung der Planetenaberration bzw. des Dopplereffekts. § 6 bis 7. Die Zeitdilatation als Folge der Methode. § 8 bis 9. Gründe gegen die Invarianz des Fundamentaltensors der A. Rel.-Th.

§ 1. Schaubilder (Diagramme) sind nützlich zur Veranschaulichung von physikalischen Vorgängen. Mitunter erleichtern sie die Forschung, indem sie Korrelationen, also schließlich ursächliche Zusammenhänge rasch und deutlich vor Augen führen. Zum Beispiel das Schaubild der $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$-Werte für die K-Serie der Röntgenspektren* oder das Massenhelligkeitsdiagramm der Fixsterne**. Solche Schaubilder fördern aber die Wissenschaft nur dann, wenn sie physikalisch einwandfrei gedeutet werden.

Es ist nicht ohne weiteres statthaft, das Achsenkreuz eines Schaubildes zu drehen oder, was damit identisch ist, die Koordinaten des Diagramms linearen Transformationen zu unterwerfen, ohne sich vollkommen darüber klar zu sein, was dies physikalisch bedeutet. So läßt z. B. eine Achsendrehung des bekannten Spannungsdiagramms*** der technischen Thermodynamik (v Volumen, Abszisse; p Druck, Ordinate) die darin gezogenen Kurven $pv = \text{Const}$ des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes**** an sich natürlich ungeändert. Was jedoch die transformierten Koordinaten p' und v':

$$p' = p \cdot \cos\varphi - v \cdot \sin\varphi, \quad v' = p \cdot \sin\varphi + v \cdot \cos\varphi, \tag{1}$$

bedeuten, ist nicht angebbar.

Trägt man als Ordinate $i\varrho = \frac{i}{v}$ statt v auf, und wählt man den Drehungswinkel $\varphi = iw$ imaginär (im Schaubilde erscheinen natürlich

* Zum Beispiel A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, 1924, S. 261.

** Vgl. A. S. Eddington, The internal constitution of the Stars 1926, S. 153.

*** Vgl. z. B. Enzyklop. d. Math. Wiss. V 1, S. 244 ff.

**** Für konstante Temperatur; vgl. Enzyklop. d. Math. Wiss. V 1, S. 119 ff. Daß es keine strenge Gültigkeit hat, ist hier belanglos.

Ordinate und Drehungswinkel nach wie vor reell), so geht die Transformation (1) über in

$$\left.\begin{aligned} p' &= p \,.\, \mathfrak{Cof}\, w + \varrho \,.\, \mathfrak{Sin}\, w, \\ \varrho' &= \varrho \,.\, \mathfrak{Cof}\, w + p \,.\, \mathfrak{Sin}\, w \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

oder

$$p' \sqrt{1 - \mathfrak{Tg}^2 w} = p + \varrho \,.\, \mathfrak{Tg}\, w, \quad \varrho' \sqrt{1 - \mathfrak{Tg}^2 w} = \varrho + p \,.\, \mathfrak{Tg}\, w. \tag{3}$$

Letzteres entspricht der bekannten Lorentztransformation, sobald $\mathfrak{Tg}\, w = \frac{f}{c}$ gesetzt (f und c willkürliche Konstanten) und statt ϱ eine neue Veränderliche $q = \frac{\varrho}{c}$ eingeführt wird, denn es folgt

$$\left.\begin{aligned} p' \sqrt{1 - \frac{f^2}{c^2}} &= p + qf = p\left(1 + \frac{qf}{p}\right), \\ q' \sqrt{1 - \frac{f^2}{c^2}} &= q + p \cdot \frac{f}{c^2} = q\left(1 + \frac{p}{q} \cdot \frac{f}{c^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dies ist ganz genau die Lorentztransformation, nur daß p, q, f statt x, t, v steht. Die Transformation gibt das Boylesche Gesetz, das jetzt $\frac{p}{\varrho} = \frac{p}{q \,.\, c} =$ Const lautet, d. h. die Invarianz von p/q nur genähert wieder. Streng nur dann, wenn $\frac{q}{p} \cdot f = \frac{p}{q} \cdot \frac{f}{c^2}$, d. h. $p^2 = q^2 c^2$ oder $p = \varrho = \frac{1}{v}$ ist. Der willkürliche Maßstab des Diagramms muß also so gewählt werden, daß für einen gegebenen Zustand $p = \frac{1}{v}$ ist, dann wird

$$\left.\begin{aligned} p' &= p\,(\mathfrak{Cof}\, w + \mathfrak{Sin}\, w) = p \,.\, e^w, \\ \varrho' &= \varrho\,(\mathfrak{Cof}\, w + \mathfrak{Sin}\, w) = \varrho \,.\, e^w, \end{aligned}\right\} \qquad v' = v \,.\, e^{-w}. \tag{5}$$

Für beliebige Drehungen um imaginäre Winkel bleibt somit in diesem Schaubild die geforderte Invarianz von $p \,.\, v$ erhalten. Die Koordinaten p und ϱ für sich bleiben jedoch nicht unverändert, sondern werden mit dem Faktor e^w multipliziert. Diese Dilatation von p und ϱ ist im vorliegenden Falle physikalisch durchaus vorstellbar und innerhalb der Geltungsgrenzen des Boyleschen Gesetzes auch einwandfrei. Der Kompression des Gases entspricht die Kontraktion seines Volumens und die Dilatation (Vergrößerung) des Druckes. Der Winkel w ist an sich willkürlich. Sobald man aber der willkürlichen Konstante c einen bestimmten Wert zuteilt, kann man f als variablen Parameter der Transformation auffassen, und die Beziehung

$$w = \mathfrak{Arc}\, \mathfrak{Tg}\, \frac{f}{c} \tag{6}$$

liegt fest. Wegen der fundamentalen Eigenschaften der Hyperbelfunktionen muß $f \gtrless v$ sein. Einem bestimmten f entspricht jeweils ein bestimmtes w und damit ein bestimmter Zustand des Gases.

§ 2. Ich habe unlängst mir darauf hinzuweisen erlaubt, daß und weshalb der Galileianer (mit diesem Namen bezeichne ich der Kürze wegen alle, die die Relativitätstheorie nicht als wissenschaftliche Gewißheit, sondern zum mindesten als eine noch diskutable Hypothese betrachten) die Einsteinsche „Raum-Zeitwelt" nicht als Wirklichkeit, sondern nur als ein Schaubild * der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit M_4 hinnehmen kann. Um es in aller Kürze zu wiederholen: Für ihn ist in einer jeden Beziehung wie $f(x, y, z, t) = 0$, ebenso in einer Beziehung wie $f(v, t) = 0$, worin x, y, z Raumkoordinaten, t die Zeit und v eine Geschwindigkeit ist, der Tatbestand einer Bewegung enthalten.

Nun wird durch die Einführung der in der Regel mit x_4 bezeichneten Veränderlichen (gewöhnlich „Zeitkoordinate" genannt; den Ausdruck „Römersche Zeit" habe ich, soviel mir erinnerlich, erstmals in T. Levi, „Der absolute Differentialkalkül", herausgegeben von A. Duschek 1928, gelesen), die in der Poincaréschen Methode durch $i.c.t$, in der Minkowskischen mit $c.t$ definiert wird, der Zeit künstlich die Dimension einer Länge aufgezwungen, da sie mit einer Größe von der Dimension $[L.T^{-1}]$ multipliziert wird. Genau wie wenn in einem Schaubild die Zeit als Länge aufgetragen wird.

Ich setze hier

$$i.c.t = L \quad \text{und} \quad c.t = U,$$

so daß

$$L = i.U \tag{7}$$

ist. Dieses L ist aber durchaus keine „Zeit", sondern nur ein „Zeitersatz", nämlich eine mit der imaginären Einheit multiplizierte „Lichtstrecke", gemessen in Lichtstreckeneinheiten. Die Lichtstreckeneinheit ist die Strecke, die der von der beobachteten Lichtquelle ausgehende „Lichtblitz" **, d. h. ein Lichtwellenzug von solcher Kürze, daß wir seine Zeitdauer wie seine räumliche Ausdehnung vernachlässigen können, in der (selbstverständlich reellen) Zeiteinheit zurücklegt. In dieser Definition, die überflüssig erscheinen mag, es aber nicht ist, ist also die nach Übereinkunft willkürlich festzusetzende Beziehung *** zwischen

* ZS. f. Phys. **47**, 281 ff., 1928: „Zur Definition des Zeitbegriffs".

** Ich schreibe mit Absicht „Lichtblitz", denn die Bewegung des Lichtblitzes ist etwas anderes als die des „Lichtes".

*** Vgl. ZS. f. Phys. **47**, 281, 1928, Anm. **.

Längenmaß und Zeitmaß implizite enthalten; im gezeichneten Schaubild außerdem die für die Koordinaten willkürlich wählbaren Maßstäbe (Moduln).

Die gewöhnlichen kartesischen Raumkoordinaten des Lichtblitzes seien X, Y, Z. Da zum „Lichtblitz" gehörig, bezeichne ich sie mit großen Buchstaben, um die kleinen Buchstaben x, y, z für bewegte Massenpunkte verfügbar zu behalten. Zu X, Y, Z tritt nach der Gepflogenheit der Rel.-Th. „als vierte Koordinate" die Lichtstrecke. Womit man vom R_3 zum Schaubild der M_4 übergeht. Da es im Bereich der Sp. Rel.-Th. nur auf die Relativbewegung Beobachter minus Lichtquelle ankommt, darf hier $X = Z = 0$ gesetzt werden. Damit läßt sich das vereinfachte Schaubild zeichnen: Koordinatenanfang in der Lichtquelle, L-Achse als Abszissenachse, positiv nach den wachsenden Lichtstrecken des Lichtblitzes, X-Achse als Ordinatenachse, positiv in der Richtung von der Lichtquelle nach dem Beobachter. In diesem Schaubild ist die „Weltlinie" des Lichtblitzes (das „Licht" selbst besitzt eigentlich gar keine „Weltlinie", sondern einen Lichtweltraum — dreidimensional —, der in die M_4 „eingebettet" ist) eine Gerade, die durch den Koordinatenanfang geht und mit der L-Achse einen Winkel λ bildet, dessen Tangens proportional der Lichtgeschwindigkeit c ist. Die Moduln des Schaubildes können (theoretisch wenigstens) so gewählt werden, daß $\lambda = \frac{\pi}{4}$ ist. In diesem Schaubild „liegt" der physikalisch ruhende Beobachter auf einer Geraden parallel zur L-Achse im Abstand $x = x_0$. Das ist seine „Weltlinie". Wird nun dem Beobachter im physikalischen Raume relativ zur Lichtquelle eine gleichförmige Geschwindigkeit $= v$ erteilt*, so ist die neue „Weltlinie" (richtiger Schaubildlinie) des Beobachters im L–X-Diagramm eine Gerade, die mit der L-Achse einen Winkel φ bildet. Offenbar ist $\operatorname{tg}\varphi : \operatorname{tg}\lambda = v : c$, also im obigen Schaubildmaßstabe $\operatorname{tg}\varphi = v/c$ oder $= \beta$, wie zumeist in der physikalischen Optik geschrieben wird**. Dreht man das Achsenkreuz um den Winkel φ, so

* v positiv, wenn der Abstand Beobachter minus Lichtquelle im physikalischen Raume wächst, d. h. wenn Lichtblitz und Beobachter eine Bewegung von gleicher Richtung relativ zur Lichtquelle haben, und umgekehrt, worauf zur Vermeidung von Irrtümern zu achten ist. Ob die Lichtquelle, d. h. das Achsensystem des Schaubildes im physikalischen Raume, eine Bewegung hat oder nicht, kommt hier nicht in Betracht, wäre auch gar nicht darstellbar. Man muß sich aber darüber im klaren bleiben, daß die „Gleichförmigkeit" der Bewegung des Beobachters, sobald man nicht „sicher" weiß, daß die „Zeit" oder vielmehr der „Zeitersatz" (die Lichtstrecke) „gleichmäßig" abläuft, gar nicht mehr scharf definiert werden kann.

** Für β die Bezeichnung „Römersche Geschwindigkeit" einzuführen (A. Duschek, a. a. O.), kann verwirrend wirken, da ja β, wie A. Duschek selbst betont, gar keine „Geschwindigkeit" ist, sondern eine dimensionslose Zahl.

daß die neue L'-Achse in die Weltlinie des bewegten Beobachters fällt, so ist, nach dem Schaubild zu urteilen, der Beobachter wieder „in Ruhe". Die Weltlinie des Lichtblitzes aber bildet mit der L'-Achse einen um φ kleineren Winkel als vorher mit der L-Achse. Das will besagen, daß die scheinbare Lichtgeschwindigkeit kleiner geworden ist. Denn der positiv gleichgerichtet mit dem Lichtblitz bewegte Beobachter wird vom Lichtblitz offenbar später erreicht als der ruhende. So urteilt wenigstens der Galileianer in — allerdings nur genäherter* — Übereinstimmung mit dem Schaubild. Der Relativist dagegen ist von der absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit auch verschieden schnell bewegten Beobachtern gegenüber a priori überzeugt. Dieses Axiom zu akzeptieren, fällt dem Galileianer besonders schwer, wenn er sich statt einem zwei Beobachter vorstellt, die z. B. nebeneinander in derselben Richtung wie zwei Flugzeuge mit verschieden starkem Motor, daher mit verschiedener Geschwindigkeit von der Lichtquelle sich entfernen. Das Absolutpostulat der Rel.-Th. für die Lichtbewegung, das, bis in die letzten Einzelheiten durchdacht, auch physikalisch die größten Schwierigkeiten bereiten müßte, ist für den Galileianer nur dann denkbar, wenn die Lichtgeschwindigkeit unendlich wird. Das Problem der Sp. Rel.-Th. lautet für ihn also: „Auffindung von Formeln, wodurch die, tatsächlich endliche, Lichtgeschwindigkeit zu einer ‚Quasi-Unendlichen' gemacht wird."

§ 3. Die besprochene Achsendrehung ist nun identisch mit der orthogonalen linearen Transformation

$$X' = X\cos\varphi - L\sin\varphi, \quad L' = X\sin\varphi + L\cos\varphi, \tag{8}$$

wobei sich X, L, X', L' ausschließlich auf den Lichtblitz beziehen, nicht aber auf den Beobachter, für dessen Bewegung der Begriff Lichtstrecke nichts Ursächliches hat. Für seine Bewegung müßte mit „Beobachterstrecken" statt Lichtstrecken gearbeitet** werden. Der Umstand, daß die rechten Seiten von (8) bei imaginärem L — vgl. (7) — komplex sind, wird bekanntlich durch die Substitution $\varphi = i\,.\,w$, also Vornahme einer imaginären Drehung behoben, und daraus ergibt sich die Lorentztransformation

$$X'\sqrt{1-\beta^2} = X - i\beta L, \quad L'\sqrt{1-\beta^2} = L + i\beta X \tag{9}$$

mit $\beta = v/c$.

---

* Siehe unten § 6.

** Auf das Bedenken, das dadurch für die Definition der Gleichförmigkeit entsteht, ist oben hingewiesen worden.

Auch diese Formeln beziehen sich natürlich nur auf den Lichtblitz. Die Lichtstrecke L bzw. L' hängt nun offenbar mit der „Lichtzeit" zusammen, d. h. mit der Zeit, die der Lichtblitz zur Zurücklegung einer bestimmten Strecke benötigt und die zur Unterscheidung von t, der „Zeit schlechthin", mit T bezeichnet werden soll. Aus der Definition des Begriffs Lichtstrecke folgt, daß der Lichtblitz für eine Strecke von $U = L/i$ Längeneinheiten eine Zeit von $U/c = L/i\,.\,c$ Zeiteinheiten gebraucht. Wird also in (9), um die übliche Schreibweise der Lorentztransformation zu erhalten, die (früher Zeitkoordinate genannt) Lichtstrecke mit c dividiert, so ergibt sich keineswegs die „Zeit an sich", sondern die „Lichtzeit"

$$T = L/i\,.\,c = U/c, \tag{10}$$

die nun allerdings, wie es sein muß, die Dimension der Zeit hat. Damit erhält man die wohlbekannten Formeln

$$X'\sqrt{1-\beta^2} = X + vT, \quad T'\sqrt{1-\beta^2} = T + \frac{v}{c^2}X. \tag{11}$$

Vernachlässigt der Galileianer β^2, was im Sonnensystem von der Ordnung 10^{-8} ist, so wird er diese Gleichungen als einwandfrei anerkennen, sobald dort T als Lichtzeit interpretiert wird, was aber bis vor kurzem in den meisten Darstellungen der Rel.-Th. mindestens nicht betont wurde. Er darf also schreiben:

$$\left.\begin{gathered}\sqrt{1-\beta^2} = 1,\ X'\sqrt{1-\beta^2} = X(1+\gamma),\ T'\sqrt{1-\beta^2} = T(1+\alpha),\\ \gamma = \frac{vT}{X}, \qquad \alpha = \frac{vX}{c^2T}.\end{gathered}\right\} \tag{12}$$

Offenbar ist $\alpha = dT/dt$, und X in dem Ausdruck für α die Entfernung Beobachter minus Lichtquelle zur absoluten Zeit t_0, nämlich gleich x_0. Ist z. B. $v = -8{,}413$ km/sec, $x_0 = X = 2{,}832\,57\,.\,10^8$ km, so entspricht der letzteren Entfernung eine Lichtzeit von $T = X/c = 944{,}63$ Sek. In der Zeiteinheit (1 Sek.) ändert sich also T um α Sek. Einen Tag später ist daher $T' = T\,.\,(1 + \alpha\,.\,86\,400) = 942{,}21$ Sek.

Offenbar ist (ohne jede Rel.-Th.) die Entfernung Beobachter minus Lichtquelle in einem Tage um $8{,}413\,.\,86\,400$ km (v ist negativ) kleiner geworden, also $X' = 2{,}822\,53\,.\,10^8$ km*. Dazu gehört in der Tat die Lichtzeit $T' = 942{,}21$ Sek.

---

* $\sqrt{1-\beta^2}$ würde bei dieser Strecke noch keine 1412 m ausmachen, was selbst bei 10stelliger Rechnung nicht festzustellen wäre. Zeitlich würde der Faktor $\sqrt{1-\beta^2}$ noch nicht $^1/_{70\,000}$ Sek. ausmachen.

Im übrigen überzeugt man sich leicht, daß in (12)

$$\gamma = \alpha = \beta = v/c \tag{13}$$

ist, so daß die Änderung der Lichtzeit T, einer im Gegensatz zur absoluten Zeit natürlich auch für den Galileianer nicht gleichförmig ablaufenden „Zeit", durch

$$dT/dt = \beta = v/c \tag{13a}$$

gegeben ist. Tatsächlich ist aber in (12) in aller Strenge $X/T = X'/T' = c$, d. h. die Lichtgeschwindigkeit ist im bewegten oder unbewegten System konstant. Das ist aber nichts Wunderbares, weil es als Prämisse* gegeben war.

Die Lorentztransformation ist, vom Faktor $\sqrt{1-\beta^2}$ abgesehen, für den Galileianer nichts anderes als eine auf Umwegen gewonnene und ungewöhnliche Darstellung der Planetenaberration.

§ 4. Der Astronom wird aber für seine Zwecke anders verfahren. Er wird nicht zuerst v aus den Elementen der Planetenbahnen ableiten, auch nicht aus einer (unter Vernachlässigung von Exzentrizitäten und Neigung abgeleiteten) Formel** für v, die richtig lautet:

$$v = k \cdot \sin\psi \cdot (1-\alpha^{3/2})\,[1 - 2\alpha\cos\psi + \alpha^2]^{-1/2}. \tag{14}$$

Vielmehr entnimmt er die heliozentrischen Koordinaten*** der Erde und z. B. des Mars einem astronomischen Jahrbuch und findet z. B. für Sonntag $12^h\,0^m$ mittl. Ortszeit eines bestimmten Ortes die heliozentrischen Längen und die Radiusvektoren

der Erde . . . $l_0 = 109^0\,46'\;\;1''$ $\log R_0 = 9{,}992729 - 10$
des Mars . . . $l_1 = 199^0\,38'\,42''$ $\log R_1 = 0{,}208428$

und für Montag $12^h\,0^m$

der Erde . . . $l_0' = 110^0\,47'\;\;8''$ $\log R_0' = 9{,}992747 - 10$
des Mars . . . $l_1' = 200^0\;\;6'\,32''$ $\log R_1' = 0{,}208177$

---

* Der Galileianer kann den (ursprünglichen) Michelson-Versuch nicht als zwingend für das Absolutpostulat der Lichtbewegung ansehen. Es wäre denkbar, daß die Erdatmosphäre den Äther, wenn auch nicht ganz, so doch teilweise mitführen würde, auch weiter, daß zwar die Erdrotation den Äther nicht oder nur sehr unvollständig mitnehmen würde (Michelson-Gale-Versuch), dagegen die Erdtranslation dies in vermehrtem Grade tun könnte (Gravitationswirkung?).

** Vgl. ZS. f. Phys. **43**, 506, 1927. Dort befindet sich ein Fehler infolge Versehens bei Kürzung des Bruches. k ist die Gaußsche Konstante, a_1 der Halbmesser der Marsbahn in astronomischen Einheiten, l_0 und l_1 sind die heliozentrischen Längen der Erde und eines äußeren Planeten, z. B. des Mars; $l_0 - l_1 = \psi$ und $1\;a_1 = \alpha$.

*** Die heliozentrischen Breiten spielen hier keine Rolle. Die angegebenen Koordinaten beziehen sich auf den 10. und 11. Januar 1892 mittl. Mittag Paris. Der Unterschied zwischen dem „wahren Äquinoktium" und dem „mittleren Äquinoktium des Jahresanfangs" ist für vorliegenden Zweck belanglos.

Eine elementare Rechnung liefert die Koordinaten des Beobachters (Erde) minus Lichtquelle (Mars):

$$\text{Sonntag } 12^h \ldots \log X = 0{,}276\,638$$
$$\text{Montag } 12^h \ldots \log X' = 0{,}275\,522$$

Daraus findet sich das für die Zwischenzeit mit großer Annäherung als konstant anzusehende v durch

$$\log v = \log (X' - X) = 7{,}685\,921^n - 10.$$

Auf Kilometer und Sekunden umgerechnet, ergeben sich die oben bereits benutzten Werte

$$v = -8{,}413\ \text{km/sec}, \quad X = 2{,}832\,57 \cdot 10^8\ \text{km},$$

und man überzeugt sich, daß auch auf diesem Wege $X' = 2{,}822\,53 \cdot 10^8$ km und die zugehörigen Lichtzeiten $T = 944{,}63$ Sek. und $T' = 942{,}21$ Sek. gefunden werden, genau wie durch die Lorentztransformation. Würde ein Marsbewohner am Sonntag $12^h\,0^m\,0^s$ ein Lichtsignal geben, so würde dies am Sonntag $12^h\,15^m\,44{,}63^s$ die Erde erreichen. Ein am Montag um $12^h\,0^m\,0^s$ gegebenes Signal am Montag um $12^h\,15^m\,42{,}21^s$.

§ 5. Darauf beruht es auch, weshalb die Lorentztransformation den Dopplereffekt mit genügender Schärfe* darstellt. Denn dieser ist im Grunde identisch mit der Planetenaberration. Wenn nämlich der Marsbewohner in 1 Sek. ν Signale mit gleichen Zwischenpausen hintereinander abgibt, so erhält der ruhende Beobachter in 1 Sek. ebenfalls ν Signale. Der bewegte dagegen benötigt hierzu statt 1 Sek. $T'/T = 1 + \alpha = 1 + \beta = 1 + v/c$ Sek. Mit anderen Worten: Für den bewegten Beobachter entsteht eine scheinbare Wellenfrequenz ν', während die wahre Frequenz ν ist. Es ist nach obigem $\nu/\nu' = 1 + v/c$, und mit Hilfe der Definition $\lambda\nu = c$ folgt $\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v}{c}$ als Linienverschiebung.

§ 6. Was nun den Faktor $\sqrt{1-\beta^2}$ anbelangt, der ganz genau denselben Ursprung wie e^w oben in Formel (5) hat, so ist schon mehr als einer auf den Gedanken gekommen, die Ursache wäre eine physikalische. Das wäre indes unlogisch, da das gesamte Problem rein kinematisch behandelt und von einer physikalischen Erörterung der eigentlichen Natur der „Lichtbewegung“ (im Gegensatz zur Translation des Lichtblitzes) völlig abgesehen wurde. Abstrakte Kinematik ist keine Physik. Daß diese Dilatations- bzw. Kontraktionserscheinung eine Eigenart des Weltraums wäre, ist aber angesichts dessen, daß die Erscheinung oben bei

* Wegen der Abweichung der relativistischen Formel (vgl. W. Pauli jun., Enz. d. Math. Wiss. V 2, S. 565) von den klassischen Formeln siehe den folgenden § 6.

dem physikalisch völlig verschiedenen Spannungsdiagramm ganz ebenso auftritt, außerordentlich unwahrscheinlich. Der Galileianer glaubt daher, es sei Mangel der Methode, d. h. des Schaubilds bzw. der damit vorgenommenen Transformation.

Würde man im Schaubild die „Lichtstrecke" reell statt imaginär, also U statt L, ansetzen, so würde eine Drehung um den reellen Winkel φ identisch mit der Transformation*

$$\left.\begin{aligned} X' &= X\cos\varphi - U\sin\varphi, \\ U' &= U\cos\varphi + X\sin\varphi, \\ T' &= T\cos\varphi + \frac{X}{c}\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Zwar liefert diese Transformation für die scheinbare Lichtgeschwindigkeit c' beim bewegten, im Gegensatz zum ruhenden Beobachter c, einen kleineren Wert, aber nicht den, der nach Ansicht des Galileianers ($c' = c - v$) richtig ist. Sie ist daher abzulehnen.

Die imaginäre Drehung der Achsen des obigen X-L-Diagramms dagegen hält, wie bereits betont, für beliebige w den Bruch X/T absolut invariant. Soweit liegt also der Fall genau wie beim Spannungsdiagramm: c hat einen genau definierten Wert, v ist der veränderliche Parameter der Transformation. Nun aber der Unterschied: Da $X = c.T$ und genau so $U = c.T$, also $L = i.c.T$ ist, sind (abgesehen vom Faktor $i = \sqrt{-1}$) sowohl X als L ein und derselbe Begriff, nämlich gleich der „Lichtstrecke", also miteinander absolut identisch.

Folglich besteht die Lorentztransformation, die X und L in X' und L' überführt, eigentlich darin, daß ein und dieselbe Größe einmal reell, das andere Mal mit der imaginären Einheit multipliziert, mit sich selbst orthogonal linear transformiert wird. Es darf nicht erwartet werden, daß man auf diesem Wege neue naturwissenschaftliche Erkenntnisse gewinnt. Der Effekt der Transformation ist der, daß X in $X.e^w$, worin $w = \mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Tg}\,(v/c)$ ist, übergeführt wird. Bei genügend schneller Bewegung ($v = c$) würde also der Raum auf das e^∞fache seiner normalen Ausdehnung gestreckt werden. In diesem Falle würde freilich der Lichtblitz den Beobachter überhaupt nicht mehr erreichen, weil er dauernd mit demselben Abstand hinter ihm herlaufen würde. Der Beobachter könnte also die Lichtquelle gar nicht mehr sehen. Der

* Vgl. ZS. f. Phys. **47**, 291, § 9. Meine dortige Angabe, diese Transformation erfülle ebenfalls das „Absolutpostulat" der Lichtbewegung (a. a. O., S. 292) ist irrtümlich. Ich übersah damals, daß $v.t$ in meiner dortigen Gleichung (17) das entgegengesetzte Vorzeichen hat, wie a. a. O., S. 290 in Formel (14).

Galileianer hält daher aus allen vorstehend entwickelten Gründen die ganze relativistische Kinematik für eine mathematische Illusion.

Aber auch rein mathematisch betrachtet, erscheint es sinnlos, x und $i \cdot x$ gegenseitig Transformationen zu unterwerfen. Es läuft dies ungefähr auf dasselbe hinaus, wie wenn das Achsenkreuz der Gaußschen Zahlenebene für die komplexe Zahl $x + iy$ (Sonderfall $x = y$, also Modulus $= x \cdot \sqrt{2}$, Argument $\pi/4$) imaginär gedreht würde. Das Ergebnis wäre, daß das Argument um w abnimmt, der Modulus mit e^w multipliziert wird.

§ 7. Wenn nun die Sp. Rel.-Th. die für die Koordinaten des Lichtblitzes aufgestellte Transformation ohne weiteres auf gleichförmige Bewegungen beliebiger Punkte anwendet, so liegt hierin ein saltus in demonstrando. H. A. Lorentz* drückt dies so aus, Einstein habe das Prinzip „in den Vordergrund gestellt, daß immer und unter allen Umständen die Erscheinungen in einem System unabhängig von der Translationsgeschwindigkeit sind, die es als ganzes hat" ... Diese „Hypothese empfiehlt sich schon durch ihre Kühnheit". Wozu zu bemerken, daß die Hypothese zweifellos richtig ist, wenn es sich um gleichförmige Translationen des Ganzen handelt. Das ist aber nichts Neues, sondern wurde von der klassischen Mechanik immer gelehrt. Aus den Differentialgleichungen der Planetenbewegung kann gar nicht entnommen werden, ob der Schwerpunkt des Sonnensystems eine gleichförmige Translation besitzt oder nicht, noch weniger aber deren Richtung und Betrag. Weil nämlich der zweite Differentialquotient der Längen nach der Zeit Null ist. Selbst wenn eine solche Translation in ursächlichem Zusammenhang mit den Planetenbewegungen um die Sonne stände, könnten wir das nicht erkennen. Wäre aber die Translation des Schwerpunkts und damit des ganzen Systems eine beschleunigte, so wäre das nach der klassischen Mechanik ein Beweis dafür, daß das ganze Sonnensystem sich in einem Gravitationsfelde höherer Ordnung befinden würde. Dieser Umstand würde sich, vorausgesetzt, daß das Feld nicht zu schwach wäre, als Störung** der Planetenbewegungen offenbaren.

Jedenfalls hat nun die Rel.-Th. die eigentlich nur für den Lichtblitz geltende Transformation, die zur Darstellung der evidenten Invarianz von $X^2 + L^2$ eigens ersonnen wurde, auf „allerhand Erscheinungen"***

---

* H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip, bearbeitet v. Keesom, 1914, S. 6.
** Vgl. Astr. Nachr. **230**, 97, 1927.
*** H. A. Lorentz, a. a. O., S. 6.

übertragen und schreibt ganz allgemein, auch für die Planetenbewegung (d. h. solange sie als gleichförmig angesehen werden kann):

$$x' \sqrt{1-\beta^2} = x + vt, \quad t' \sqrt{1-\beta^2} = t + \frac{v}{c^2} x. \tag{16}$$

Genähert sind diese beiden Beziehungen allerdings richtig. Die erste drückt genähert die triviale Beziehnng $x' = x + v.t$ aus. Die zweite Beziehung ist aber strenggenommen hier sinnlos, weil t und t' eigentlich „Lichtzeiten" sind, die mit dem kinematischen Problem der gleichförmigen Bewegung eines Massenpunkts ursächlich gar nichts zu tun haben. Denn diese muß sich völlig unabhängig davon abspielen, ob Lichtblitze signalisiert werden oder nicht. Der Bereich der „allerhand Erscheinungen, die mit Maßstäben und Uhren gemessen werden" — letztere gehen überdies gewiß nicht nach der „Lichtzeit" —, wird so erheblich eingeschränkt. Erst durch diese voreilige Verallgemeinerung konnte der Trugschluß von der Zeitdilatation entstehen. Während die Lorentzkontraktion fester Körper immerhin physikalisch denkbar wäre.

§ 8. Analoges ist in der A. Rel.-Th. geschehen. Die A. Rel.-Th. ist nach A. Einstein* „die denkbar weitgehendste Verallgemeinerung der Rel.-Th." Die meisten fassen das dahin auf, der Umfang des Begriffs A. Rel.-Th. sei ein weiterer als der des Begriffs der Sp. Rel.-Th. Für den Galileianer ist nun die Sp. Rel.-Th. nur eine eigenartige Elimination der Planetenaberration, die für die Astronomie keinen Vorteil bietet; die A. Rel.-Th. dagegen ist die mit der Lichtbewegung verkoppelte Newtonsche Gravitationstheorie, keineswegs die Neuschaffung einer Gravitationstheorie, sozusagen aus dem Nichts, oder eine tiefere Erkenntnis des Gravitationsgesetzes.

Tatsächlich liegen die Dinge wie folgt: Weil für jede beliebige Kurve im Euklidischen Raum die Beziehung $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$ besteht, gilt selbstverständlich auch für den geradlinig bewegten Lichtblitz in jeder beliebigen Richtung:

$$dS^2 = dX^2 + dY^2 + dZ^2. \tag{17}$$

„Nimmt man nun", wie das in der Sp. Rel.-Th. meist ausgedrückt wird, „die ‚Zeitkoordinate' (richtiger Lichtstrecke) hinzu", so entsteht das „Linienelement der Raum-Zeitwelt", wie der Relativist dies zu nennen pflegt, das ich hier zum Unterschied von Linienelementen des R_3 mit griechischen Buchstaben bezeichne:

$$d\Sigma^2 = dX^2 + dY^2 + dZ^2 + dL^2. \tag{18}$$

* A. Einstein, Die Grundlage der A. Rel.-Th. 1916, S. 5.

Für den Galileianer liegt hierin der, beim Licht unbedenkliche, Übergang vom R_3 zum Schaubild der Einsteinschen M_4. Da die rechte Seite von (18) der Definition gemäß offenbar gleich Null ist, muß es auch die linke sein. Daher rührt die differentialgeometrisch etwas paradox aussehende Feststellung der A. Rel.-Th., daß das Linienelement der Weltlinie des Lichts gleich Null sein muß. Für einen Planeten ist im R_3 natürlich ebenfalls

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2. \tag{19}$$

Seit Kepler weiß man, daß die zugehörige Kurvengleichung $f(x, y, z) = 0$ durch die beiden Beziehungen $z = 0$ und $(x/a)^2 + (y/b)^2 - 1 = 0$ gegeben ist. In Polarkoordinaten ist statt (19) auch

$$ds^2 = dr^2 + r^2 \cos^2 \vartheta \, d\varphi^2 + r^2 \, d\vartheta^2, \tag{20}$$

worin φ die heliozentrische Länge und ϑ die heliozentrische Breite ist, die man durch Wahl der Koordinaten ebenso wie z zu Null machen darf. Fügt man zu (19) bzw. (20) wie oben wieder die „Zeitkoordinate" hinzu, so entsteht

$$\left.\begin{aligned} d\sigma^2 &= dx^2 + dy^2 + dz^2 + dL^2 \\ \text{oder} \qquad d\sigma^2 &= dr^2 + r^2(\cos^2 \vartheta \, d\varphi^2 + d\vartheta^2) + dL^2, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

das Linienelement des Planeten in der „Raum-Zeitwelt". Nach der Auffassung des Galileianers ist dieser Übergang von der Differentialgeometrie des R_3 zu der des Schaubildes der M_4 eine künstliche und unerlaubte Verkopplung der Lichtblitzbewegung mit der Planetenbewegung. Denn dL hat mit der Gravitation nicht das geringste zu tun. Das „dl" für den Planeten müßte ganz anders aussehen*. Nach dem Newtonschen Gesetz (Energieintegral) ist, wenn v die lineare Geschwindigkeit des Planeten in seiner Bahn, also etwas ganz anderes als in der Sp. Rel.-Th. ist,

$$dr^2 + r^2 \cos^2 \vartheta \, d\varphi^2 + r^2 \, d\vartheta^2 = v^2 \cdot dt^2$$

und damit

$$d\sigma^2 = (v^2 - c^2) \, dt^2. \tag{22}$$

Dies ist die Galileisch interpretierte Bedeutung des vielbesprochenen vierdimensionalen Linienelements der A. Rel.-Th. für einen materiellen Punkt, der sich im Gravitationsfelde bewegt oder wie es, allerdings, nachdem es zuvor noch gewissen Bedingungen unterworfen wurde, auch

* Vgl. Formel (26).

genannt wird, des „Fundamentaltensors“ der A. Rel.-Th. Es folgt sofort für den Galileianer

$$\sigma = \frac{1}{ic}\int_{t_0}^{t} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot dt. \tag{23}$$

An und für sich definiert offenbar dieses Linienelement vorderhand noch durchaus nicht die Art der Bewegung. Erst dann, wenn der für ein bestimmtes Attraktionsgesetz geltende Wert von v^2 eingesetzt wird, definiert das $d\sigma$ im Schaubild der M_4 eine bestimmte (im R_3 vor sich gehende) Bewegung eines Planeten. Es liegt durchaus nichts im Wege, ein ganz anderes v^2 als das Newtonsche einzusetzen, um so verschiedene A. R.-Th. für andere Attraktionsgesetze abzuleiten, wodurch gewiß interessante Probleme entstehen können.

$d\sigma$ ist nun jedenfalls, worüber Galileianer und Relativist einig sind, verschieden von Null: in der hier gewählten Bezeichnung negativ. Das ergibt sich schon daraus, daß v, außer für geradlinig gleichförmige Bewegungen, veränderlich ist. Ohne den geringsten physikalischen oder astronomischen Beweis auch dieses Linienelement als Invariante anzusehen, kann sich der Galileianer nicht entschließen, zumal $d\sigma$ aus so heterogenen Teilen zusammengesetzt ist: der geradlinigen Lichtblitzbewegung und der krummlinigen ungleichförmigen Planetenbewegung. Während natürlich $d\Sigma^2$ eine evidente Invariante ist, nämlich identisch Null.

Der Galileianer betrachtet es als abermaligen saltus in demonstrando der A. Rel.-Th., wenn diese aus der Invarianz der indefiniten quadratischen Differentialform $d\Sigma^2$ ohne weiteres, sozusagen gefühlsmäßig, die Invarianz der definiten quadratischen Differentialform $d\sigma^2$ zu folgern wagt. Für den Galileianer ist mit einer unendlich großen Wahrscheinlichkeit $d\sigma^2$ nicht invariant*. Darauf beruht seine ablehnende Haltung der A. Rel.-Th. gegenüber, auch wenn deren weitere mathematische Operationen offenbar einwandfrei sind.

§ 9. Natürlich steht es aber jedermann frei, die Invarianz auch von $d\sigma$ zu postulieren, d. h. das mathematische Problem zu stellen: „Welche ‚Metrik‘ muß im Schaubild der M_4 eingeführt oder welchen Dehnungen bzw. Zusammenschiebungen in der Natur muß der Raum und die Zeit unterworfen werden, damit $d\sigma$, was es in der Natur nicht ist, formell zu

* Zusatz bei der Korrektur: d. h. invariant bezüglich von Transformationen aller vier Koordinaten der Einsteinschen M_4.

einer Invariante wird?". Gleichbedeutend damit ist: „Welche Verzerrungen müssen zu diesem Behufe in

$$d\sigma^2 = dr^2 + r^2 (d\vartheta^2 + \cos^2\vartheta\, d\varphi^2) - c^2 . dt^2 \qquad (24)$$

an r und t allein angebracht werden?" Denn es wäre offenbarer Nonsens, die Kugelsymmetrie des Raumes relativ zum Sonnenmittelpunkt in Abrede stellen zu wollen*.

Das ist ein sehr fesselndes mathematisches Problem. Die Lösung muß, wie man auf den ersten Blick sieht, offenbar den Koeffizienten der quadratischen Form (21) bzw. (24) Werte geben, die von der Einheit wenig verschieden sind, da sonst die Lichtbewegung nicht mehr darstellbar wäre, die aber sonst Funktionen von r sind**, andernfalls die Planetenbewegung überhaupt gar nicht ausgedrückt wäre.

K. Schwarzschild hat bekanntlich dieses Problem mit großem Geschick streng gelöst, nämlich durch den Ansatz***

$$\left.\begin{aligned} &d\sigma^2 = \left(1 - \frac{\alpha}{R}\right)^{-1} dR^2 + R^2 (d\vartheta^2 + \cos^2\vartheta\, d\varphi^2) - c^2 \left(1 - \frac{\alpha}{R}\right) dt^2 \\ &\text{mit} \qquad R = \sqrt[3]{r^3 + \alpha^3}, \quad \alpha = \frac{2fM}{c^2} = 2\frac{k^2}{c^2}, \\ &f \text{ Gravitations-, } k \text{ Gaußsche Konstante, } M \text{ Sonnenmasse.} \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Der Galileianer vermag indessen nicht einzusehen, weshalb durch diese gute Leistung die A. Rel.-Th. in besonders „hellem Lichte erstrahlen" sollte. Denn er bleibt bei seiner Meinung, daß schon die Problemstellung auf einer falschen Prämisse beruht, nämlich der Annahme einer zumindest höchst unwahrscheinlichen Invarianz einer Funktion, eine Annahme, die nur durch einen zwar verführerischen aber übereilten Analogieschluß zustande kam.

Selbst wenn der „Leverriereffekt" (um die Anomalie des Merkurperihels mit einem kurzen Namen zu bezeichnen) mit dem Einsteineffekt zahlenmäßig genau übereinstimmen sollte, was bekanntlich durchaus zweifelhaft, ja wahrscheinlich nicht der Fall ist, sind die Grundlagen, auf denen der Einsteineffekt beruht, für den Galileianer in gar keiner Weise logisch einwandfrei.

---

* Daher muß auf jeden Fall der Ausdruck $(d\vartheta^2 + \cos^2\vartheta\, d\varphi^2)$ unverändert erhalten bleiben.

** Oder umgekehrt von t, was wohl auf dasselbe hinausliefe.

*** Sitzungsberichte Berlin 1916, I, S. 189. Dort hat, was keine Rolle spielt, $d\sigma$ das entgegengesetzte Vorzeichen, und statt ϑ steht $\frac{\pi}{2} - \vartheta$. Auch fehlt dort der Faktor c^2, weil Längen- und Zeiteinheit so gewählt sind, daß $c = 1$ ist.

Das mit so viel Scharfsinn abgeleitete Schwarzschildsche Linienelement hat auch tatsächlich weder der Astronomie noch der Physik den geringsten Nutzen* gebracht. Mit ϑ = Null (ebene Bahn) und mit den Substitutionen $R \cong r$**, sowie $\alpha/R = c^2/c^2$*** wird dieses Linienelement zu

$$d\sigma^2 = \left(1 - \frac{r^2}{c^2}\right)^{-1} dr^2 + r^2 d\varphi^2 - c^2\left(1 - \frac{r^2}{c^2}\right) dt^2,$$

während das Euklidisch-Newtonsche streng

$$d\sigma^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2 - c^2 dt^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2 - \left(\frac{2}{r} - \frac{1}{a}\right) k^2 dt^2 \quad (26)$$

sein muß****. Und dieses wäre sicher invariant, weil es, wie notwendig, die Lichtbewegung nicht enthält und daher identisch Null ist.

Nachtrag bei der Korrektur. Es darf vielleicht noch auf folgendes hingewiesen werden. Das Schwarzschildsche Linienelement definiert nach relativistischer Auffassung die „Struktur der Raumzeitwelt" für das Sonnensystem schlechthin. Nun muß in Gleichung (25), sobald der Planet nicht als masselos behandelt wird, ein Ausdruck für α statt k^2 eigentlich $k^2(1 + m)$ geschrieben werden, wobei m die Masse des Planeten in Einheiten der Sonnenmasse bedeutet. Der Betrag ist nicht groß, aber er wird bekanntlich in der Astronomie stets berücksichtigt.

Grundsätzlich zeigt der besprochene Umstand, daß die „Struktur der Raumzeitwelt" des Sonnensystems für jeden Planeten allemal wieder eine andere sein müßte. Für den Galileianer ist dies aus logischen Gründen untragbar.

Ludwigsburg, 6. Juli 1928.

---

* Um z. B. die Anziehungswirkung eines ellipsoidischen Zentralkörpers darzustellen, müßte ein neues verwickelteres Linienelement aufgestellt werden. Dementsprechend müßte sich die angebliche Struktur der Raum-Zeitwelt, die Metrik des Universums ändern. In der Physik (hypothetisches Atommodell) ist das Schwarzschildsche Linienelement unbrauchbar.

** Wie dies stets in der relativistischen Literatur geschieht; vgl. E. Madelung, Die mathem. Hilfsmittel des Physikers 1925, S. 240.

*** Womit das Newtonsche Potential wieder eliminiert wird. Indem umgekehrt r/c einer anderen Funktion des Radiusvektors gleichgesetzt würde, könnten auch andere Attraktionsgesetze als das Newtonsche im Schwarzschildschen Linienelement untergebracht werden.

**** Der erste Ausdruck rechts definiert lediglich den Euklidischen Raum und dessen Kinematik, der zweite enthält auch das Newtonsche Gesetz, und zwar mit der willkürlichen Integrationskonstante a (Halbachse der Bahn).

Über das Verhalten von Wismutschichten im Magnetfeld.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Friedrich Gross** in Berlin.

(Eingegangen am 1. Juli 1928.)

Wismutschichten (Dicke etwa 0,3 bis 3 μ) zeigen ebenso wie Wismutdraht (Spiralen) im Magnetfeld eine Widerstandsänderung. Die Widerstandsänderung ist von der Schichtdicke abhängig in der Weise, daß mit zunehmender Schichtdicke die prozentuale Widerstandsänderung wächst. Es konnten Schichten hergestellt werden, bei denen die Änderung 72 % betrug in einem Magnetfeld von etwa 28 000 Gauß gegen eine Änderung von 150 % der Wismutspirale. Bei konstantem Magnetfeld und gleicher Schichtdicke ist die Widerstandsänderung abhängig von der Herstellungsart der Schicht. Von dieser wird auch der spezifische Widerstand der Schicht beeinflußt. Wird eine dünne Schicht im Magnetfeld gedreht, so ist die Widerstandsänderung abhängig von dem Winkel, unter dem die Ebene der Schicht gegen die Kraftlinien geneigt ist; für die dickeren Schichten ist die Neigung ohne Einfluß auf den Effekt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin, Phys. Inst. d. landw. Hochschule, 29. Juni 1928.

Über den Ramaneffekt.

Von **Peter Pringsheim** und **B. Rosen** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1928.)

Bei Erregung mit dem Licht einer Hg-Lampe wurden Ramanspektra an einer Anzahl einfacher organischer Verbindungen aufgenommen. Beim Vergleich mit den ultraroten Bandenspektren derselben Substanzen kann jeder Ramanlinie eine der bekannten Ultrarotfrequenzen, nicht aber jeder Ultrarotbande eine Ramanlinie zugeordnet werden. Antistokessche Ramanlinien sind in großer Zahl vorhanden und zeigen, wie theoretisch zu erwarten, mit wachsendem Abstand von der erregenden Linie schnell abnehmende Intensität. Das Ramanspektrum von $SiCl_4$ ist nur sehr schwach und ohne erkennbare Ähnlichkeit mit dem des $ClCl_4$. Auch an kristallinem Quarz konnte eine beträchtliche Zahl von verschiedenen Ramanlinien angeregt werden, die nur teilweise mit bekannten Ultrarotbanden des Quarzes in Beziehung stehen; dagegen erschienen in dem am Quarzglas gestreuten Licht keinerlei verschobene Linien.

Angeregt durch die erste Veröffentlichung Ramans* über seine interessante Entdeckung, haben wir zunächst versucht, einige seiner Beobachtungen zu wiederholen. Obwohl tatsächlich jene erste Mitteilung schon in sehr vielfacher Beziehung Aufklärung über die Natur des neuen Strahlungseffekts brachte, und obwohl selbstverständlich zu erwarten war, daß Raman selbst und seine Schüler die Arbeit in den verschiedensten Richtungen weiterführen würden — wie das inzwischen bereits durch eine neue Publikation von Raman und Krishnan** geschehen ist —, ist das durch die Auffindung des Ramaneffekts neu eröffnete Gebiet so groß, daß es uns doch lohnend schien, die Versuche, die von uns anfangs nur aus dem Wunsche unternommen worden waren, das neue und so leicht beobachtbare Phänomen selbst zu sehen, auch unsererseits fortzusetzen. Und zwar haben wir uns zunächst darangemacht, Ramanspektra an einer Reihe relativ einfach gebauter organischer Verbindungen aufzunehmen, die als Bausteine alle nur die Atome C, H und Cl enthielten, in der Hoffnung, so Aufschluß über den Zusammenhang zwischen dem Auftreten bestimmter Linien und dem Vorhandensein bestimmter Atomgruppen im Molekül zu gewinnen, ähnlich wie das auch schon für die Ultrarotspektren derartiger Moleküle angestrebt worden ist.

Ramanspektra organischer Flüssigkeiten. Die von uns untersuchten Verbindungen, die der Bedingung genügen sollten, einerseits

* C. V. Raman, Ind. Journ. Phys. **2**. III, 1, 1928; derselbe und K. S. Krishnan, Nature **121**, 501, 1928.

** C. V. Raman und K. S. Krishnan, Ind. Journ. Phys. **2**, IV, 399, 1928. Vgl. auch Peter Pringsheim, Naturwiss. **16**, 597, 1928.

Tabelle 1.

C_6H_6				$C_6H_5CH_3$				C_6H_5Cl				CH_2Cl_2				CH		Cl_3
ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.
24 287	1	8	4116	23 929	1	6	4179	24 288	0	6	4116	24 009	2	6	4164	24 042	1	6
24 228	1	7	4126	23 710	2	6	4216	24 220	0	7	4128	23 967	0		4171	23 310	1	2
23 713	3	6	4216	23 685	1	6	4221	23 710	2	6	4216	23 228	1	2	4304	23 203	3	2
23 520	2	6	4250	23 518	0	5	4251	23 692	1	6	4220	22 658	2	2	4412	23 180	0	
23 120	1	6	4324	23 500	1	6	4254	23 623	1	6	4232	22 233	3	2	4496	22 793	1	4
23 100	0	6	4328	23 334	1	6	4284	23 518	0	5	4251	21 722	3	6	4602	22 740	1	3
(22 322)	3	2	4479	23 317	00		4287	23 172	2	2	4314	19 954	2	2	5010	22 680	4	2
(22 070)	2	2	4530	(23 100)	2	6	4328	23 122	2	2/6	4324					22 575	4	2
22 035	1	4	4537	(22 725)	3	2	4399	22 740	3	2	4396					22 377	1	4
21 997	2	3	4545	22 417	2	2	4460	22 693	3	2	4405					22 328	1	3
21 940	4	2	4557	22 311	2	2	4481	22 642	1		4415					22 266	4	2
21 755	3	2	4595	22 258	00	4	4491	22 518	3	2	4440					(22 171)	3 d	2
21 642	4	6	4619	22 203	0	3	4503	(22 320)	2	2	(4449)					(21 723)	2	2
21 575	0	4	4634	22 148	4	2	4514	(22 230)	3	2	(4497)					21 690	3	6
21 521	0	3	4645	22 040	0	4	4536	21 930	4	2	4559					21 504	0	5
21 456	2	5/2	4659	21 994	0	3	4545	21 912	2	2	4562					19 929	2	2
21 340	2	2	4685	21 977	0	3	4549	21 840	2	2	4577							
21 332	2	2	4686	21 935	5	2	4558	(21 780)	2	2	(4590)							
19 880	3	2	5029	21 905	3	2	4564	21 640	4	6	4593							
				21 790	4	6	4588	21 548	0		4639							
				21 725	3	2	4602	21 455	2	5	4660							
				21 651	5	6	4617	21 358	3	2	4681							
				21 564	2	2	4636	19 870	3	2	5031							
				21 360	00		4680											
				21 338	3	2	4685											
				20 029	2	2	4994											
				19 886	3	2	5027											
				18 100	3	1	5523											
				17 800	2	1	5616											
				17 696	2	1	5649											

In Klammern gesetzte Zahlen bedeuten, daß die Linie nicht eindeutig zugeordnet ist; d — daß

farblos, andererseits bei Zimmertemperatur flüssig zu sein, waren die folgenden: Methylenchlorid (CH_2Cl_2), Chloroform ($CHCl_3$), Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Acetylendichlorid ($C_2H_2Cl_2$), Tetrachloräthylen (C_2Cl_4) und Acetylentetrachlorid ($C_2H_2Cl_4$), ferner Benzol (C_6H_6) und Monochlorbenzol (C_6H_5Cl) und schließlich, nicht eigentlich hierher gehörig, Toluol (CH_5CH_3). Während wir anfangs mehrfach im Vakuum umdestillierte Proben verwandten. erwies sich das weiterhin nicht als notwendig: es wurden die von Kahlbaum als „rein" bezogenen Verbindungen, häufig in ihren von der Firma zugeschmolzenen Originalflaschen, sonst in gut gereinigten Kölbchen vor den Spalt eines Glasspektrographen gebracht und mit dem im allgemeinen integralen Licht eines Hg-Bogens in einer Richtung senkrecht zum Kollimatorrohr durch-

Cl_3		CCl_4				C_2Cl_4				$C_2H_2Cl_4$				$C_2H_2Cl_2$			
Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ	ν	J	Nr.	λ
6	4158	24 485	00	6	4083	24 257	0	6	4121	24 058	0	6	4155	24 312	1	6/9	4112
2	4289	24 391	2	6	4099	23 386	0	2	4275	23 895	1	6	4184	24 269	0	8	4119
2	4309	24 299	0	5	4114	23 176	3	2	4313	23 490	1	2	4256	24 211	1	7	4129
	4313	24 247	3	6	4123	23 132	3	6	4322	23 290	2	2	4292	23 993	1	6	4167
4	4386	24 202	0	5	4131	22 703	4	2	4403	23 228	2	2	4304	23 529	2	6	4249
3	4396	24 060	1	5	4155	22 590	2	2	4425	23 178	2	2	4313	23 117	3	6	4325
2	4408	23 949	3	6	4174	22 553	0	2	4433	23 109	2	2	4326	(22 769)	3	2	(4391)
2	4428	23 921	3	6	4179	22 490	3	2	4445	22 768	3	2	4391	22 530	2	2	4437
4	4468	23 740	1	2	4211	22 422	1	2	4459	22 700	3	2	4404	22 368	0		4469
3	4477	23 400	3	2	4272	21 370	4 d	2	4678	22 650	3	2	4414	22 220	3	2	4499
2	4490	23 252	4	2	4299	18 080	3	1	5529	22 582	4	2	4427	21 758	2	2	4596
2	(4509)	23 157	4	2	4317	17 971	2	1	5563	22 390	3	2	4435	21 628	3	6	4622
2	(4602)	22 720	4	2	4400	17 925	0	1	5577	22 287	4	2	4486	21 352	2	2	4682
6	4609	22 679	1	3	4408	17 868	3	1	5595	22 170	2	2	4509	19 858	2	2	5034
5	4649	22 621	5	2	4419	17 798	1	1	5617	22 129	4	2	4521				
2	5016	22 577	1	4	4428					21 918	1 d		4561				
		22 542	1	3	4435					21 722	4	6	4602				
		22 478	5	2	4447					21 533	1	5	4643				
		22 177	5	2	4508					19 952	2	2	5011				
		22 140	5	2	4521					18 672	2	1	5354				
		(21 398)	2 d	2	(4672)					18 602	1	1	5374				
		18 777	1	1	5324					18 552	1	1	5389				
		18 640	3	1	5363					18 499	1	1	5404				
		18 525	2	1	5397					18 142	2	1	5510				
		18 099	2	1	5524					18 082	2	1	5529				
		17 997	3	1	5555					18 029	2	1	5545				
		17 852	3	1	5600					17 960	3	1	5566				
		17 552	2	1	5696					17 771	2	1	5626				
										17 669	3	1	5658				
										17 552	1	1	5696				
										17 503	3	1	5712				

Erregende Linien

ν	Nr.	λ
18 307	1	5461
22 937	2	4359
22 994	3	4348
23 038	4	4339
24 515	5	4078
24 704	6	4047
27 290	7	3663
27 352	8	3655
27 387	9	3650

die Linie breit und diffus ist.

strahlt; die nicht vollkommene „optische Reinheit“ der Flüssigkeiten vergrößerte nur die Intensität der Hg-Linien im Streulicht, beeinträchtigte aber in nichts die Schärfe und Deutlichkeit der verschobenen Linien. Das auf diese Weise an nicht weiter gereinigtem Kahlbaumschen Benzol von uns erhaltene Spektrum ist in seinem blauvioletten Teil mit dem von Raman veröffentlichten in allen Einzelheiten identisch. Nur erstrecken sich unsere Spektren infolge der Verwendung von Agfa-Andresaplatten bis ins Gelb, so daß man eine Reihe weiterer verschobener Linien findet, vor allem solcher, die durch die grüne Hg-Linie 5461 Å angeregt sind; dagegen schneiden die meisten unserer Spektrogramme — soweit nämlich zu ihrer Aufnahme ein Hilgerspektrograph diente — schon oberhalb 4000 Å im Violett ab; nur in einigen Fällen verwandten wir einen

Tabelle 2.

C_6H_6				$C_6H_5CH_3$				C_6H_5Cl				CH_2Cl_2				CH	
$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J
(615)	3	16,26	—	210	3	47,59	—	191	3	52,34	—	285	2	35,08	—	257	4
—	—	—	12,95	515	2	19,42	—	240	3	41,66	—	700	3	14,28	—	368	4
—	—	—	12,45	620	2	16,12	—	418	3	23,92	—	2982	2	3,35	—	666	4
—	—	—	12,23	—	—	—	13,78	(617)	2	16,20	—					(766)	3
(867)	2	11,53	11,8	782	4	12,78	13,0	(707)	3	14,14	—					—	—
995	4	10,48	10,3	—	—	—	12,03	—	—	—	13,23					—	—
—	—	—	9,75××	—	—	—	11,15	—	—	—	12,2					—	—
1183	3	8,45	8,67××	—	—	—	10,6	—	—	—	11,1					—	—
—	—	—	7,8	998	5	10,18	10,2	—	—	—	10,6					(1214)	2
—	—	—	7,25	1023	3	9,77	9,73×	1000	4	10,00	9,86×					—	—
1479	2	6,76	6,75××	—	—	—	9,27×	1019	2	9,81						—	—
1591	2	6,28	—	—	—	—	8,54	1089	2	9,18	9,28××					—	—
1605	2	6,23	6,2	1208	3	8,28	8,4	—	—	—	9,0					—	—
—	—	—	5,5	—	—	—	8,1	(1157)	2	8,64	8,7					—	—
—	—	—	4,9	—	—	—	7,7	—	—	—	8,0					—	—
—	—	—	4,4	1372	2	7,29	7,25	—	—	—	7,5					3009	2
3059	3	3,27	3,25×	—	—	—	6,86××	—	—	—	6,94×					—	—
—	—	—	2,7	—	—	—	6,7	—	—	—	6,77××					—	—
—	—	—	2,49×	—	—	—	6,45×	1580	3	6,33	6,27××					—	—
—	—	—	2,18	1602	3	6,24	6,2	—	—	—	5,4					—	—
—	—	—	1,68	—	—	—	5,8	—	—	—	4,3					—	—
—	—	—	1,43	—	—	—	5,51	3064	3	3,26	3,26×					—	—
—	—	—	1,02	—	—	—	5,25									—	—
				—	—	—	5,1									—	—
				—	—	—	4,0										
				2915	2	3,43	3,34×										
				3052	3	3,28											
				—	—	—	2,41										
				—	—	—	2,18										
				—	—	—	1,71										

kleinen Glasspektrographen der Firma Fuess von großer Lichtstärke, der auch noch die Hg-Linie in der Nähe von 3655 Å mit guter Intensität auf die Platte brachte.

Von allen genannten Flüssigkeiten zeigte nur $C_2H_2Cl_2$ bei Durchstrahlung mit dem Hg-Licht eine mäßig starke bläuliche Fluoreszenz, auf den Platten als kontinuierliche Bande wahrnehmbar und ohne jede Schwierigkeit von den wohldefinierten Ramanlinien zu unterscheiden. Chlorbenzol wurde durch die intensive Hg-Lampenbelichtung allmählich ins Gelbliche verfärbt und wurde dabei auch fluoreszent. Das Ramanspektrum aber scheint durchaus einheitlich dem Ausgangsstoff (C_6H_5Cl) und nicht dem vermutlich auch zuletzt noch wenig konzentrierten Umwandlungsprodukt anzugehören.

Obwohl schon nach Ramans erster Veröffentlichung kaum ein Zweifel daran bestehen konnte, daß die Lage der neu auftretenden Linien

$CHCl_3$				CCl_4				$C_2H_2Cl_2$				C_2Cl_4				$C_2H_2Cl_4$			
	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm^{-1}	J	λ_{Ra} μ	$\lambda_{u.r.}$ μ
	4	38,90	—	217	4	46,07	—	(168)	3	59,20	—	234	4	42,72	—	169	3	59,16	—
	4	27,17	—	315	5	31,74	—	400	2	25,00	—	341	2	29,32	—	237	3	42,18	—
	4	15,00	—	458	5	21,83	—	714	3	14,00	—	383	0	26,10	—	285	3	35,08	—
)	3	13,05	—	757	5	13,21	13,6×	1177	2	8,49	—	447	3	22,36	—	350	4	28,56	—
	—	—	11,8				bis	1586	2	6,30	—	512	1	19,52	—	546	3	18,30	—
	—	—	10,82×	793	5	12,61	12,3×	3078	2	3,25	[3,51]	—	—	—	14,7	645	4	15,48	—
	—	—	10,2	—	—	—	10,1					—	—	—	13,4	761	2	13,14	—
	—	—	9,6	—	—	—	9,3					—	—	—	bis	807	4	12.41	—
)	2	8,24	8.3××	—	—	—	9,0					—	—	—	12,5	2983	2	3,35	[3,51]
	—	—	7,2×	—	—	—	8,25					—	—	—	11,0				
	—	—	6,8×	—	—	—	8,02					—	—	—	10,2				
	—	—	5,9	—	—	—	6,57××					—	—	—	9,9				
	—	—	5,6	(1539)	2	6,50	6,45					—	—	—	9,0				
	—	—	4,4	—	—	—	5,8					—	—	—	8,7				
	—	—	3,8									—	—	—	8,2				
	2	3,32	3,32									—	—	—	8,0				
	—	—	2,75									—	—	—	7,5×				
	—	—	2,49									—	—	—	6,85				
	—	—	2,38									1570	4	6,37	6,3				
	—	—	1,69									—	—	—	5,6				
	—	—	1,2																
	—	—	1,1																
	—	—	0,97																
	—	—	0,89																

durch die Natur der streuenden Moleküle und nicht durch irgendwelche mittleren Zustandseigenschaften der streuenden Flüssigkeit bestimmt wird, haben wir doch auch ein Gemisch von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff untersucht; das dabei erhaltene Spektrum ist eine ganz exakte Superposition der für die beiden Komponenten charakteristischen Spektren, auch was die relative Intensität der einzelnen Linien angeht.

Tabelle 1 enthält die Wellenlängen und Wellenzahlen aller von uns in den Spektren der genannten Verbindungen gemessenen verschobenen Linien, die unter J stehenden Zahlen geben ein ungefähres Maß für die Intensitäten, unter Nr. findet man die Nummern der erregenden Hg-Linien, die in den letzten Vertikalkolonnen unten zusammengestellt sind, natürlich kehren diese Hg-Linien in allen Spektren als „unverschobene“ Linien wieder.

Tabelle 2 gibt für die meisten Linien der Tabelle 1 den Abstand ($\Delta\nu$) von den erregenden Linien in cm^{-1}, wieder mit den geschätzten rela-

tiven Intensitäten, ferner unter λ_{Ra} die diesen Wellenzahlen entsprechenden Wellenlängen in μ; fast alle $\Delta\nu$ kommen in den Spektren nach Größe (Entfernung von einer erregenden Linie) und relativer Intensität mehrfach vor, so daß ihre Zuordnung vollkommen eindeutig ist. Nur in einigen wenigen Fällen fehlt diese Sicherheit, doch lassen sich auch solche Linien auf Grund sonstiger Analogien mit einiger Wahrscheinlichkeit einreihen; sie sind in Tabelle 1 und 2 in Klammern gesetzt. Sonst sind in Tabelle 2 die aus allen beobachteten Linien gemittelten $\Delta\nu$ angegeben, die Intensitäten, die sich in ihrer relativen Verteilung für jede erregende Linie wiederholen, sind entsprechend den durch die Hg-Linie 4358 Å hervorgerufenen Ramanlinien geschätzt.

Vergleicht man die Vertikalkolonnen der Tabelle 2 oder auch die Originalspektra (Fig. 1) untereinander, so fällt ein charakteristisches Merkmal ohne weiteres auf: alle Verbindungen, die H enthalten, das dann durchweg in einer Gruppe C–H vorkommt, besitzen mit relativ großer Intensität Linien mit $\Delta\nu \sim 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$, von denen besonders deutlich auf den Spektralaufnahmen eine Linie bei etwa 5000 Å hervortritt, die durch die blaue Hg-Linie 4358 Å hervorgerufen wird und auch schon in Ramans erster Publikation erwähnt wird. Nur in den Spektren der beiden Verbindungen, die keinen Wasserstoff enthalten: CCl_4 und C_2Cl_4, fehlen diese Linien vollständig. Beim Toluol dagegen finden sich an den betreffenden Stellen des Spektrums immer zwei dicht benachbarte Linien* (vgl. Fig. 2).

Sucht man nach anderen ähnlich deutlichen Beziehungen zwischen den verschiedenen Spektren, etwa bezüglich der C–Cl-Bindung, der C=C-Bindung usw., so kann man zu keinem sicheren Resultat gelangen. Es wiederholen sich wohl einzelne $\Delta\nu$-Werte angenähert in den Spektren verschiedener Verbindungen, doch ist die Zahl der vorhandenen Ramanlinien so groß, daß solche Koinzidenzen (mit Ausnahme der oben erwähnten) als zufällig gelten können. Relativ am größten ist die Ähnlichkeit zwischen Benzol und Toluol; auch das Chlorbenzol zeigt mit diesen beiden eine unverkennbare Verwandtschaft, die also wohl dem Benzolring zuzuschreiben ist, und die beim Betrachten der Spektren selbst mehr zum Ausdruck

---

* Wie sich inzwischen gezeigt hat, sind auch im Ramanspektrum des Paraxylols zwei C–H-Linien vorhanden, die mit denen des Toluols genau zusammenfallen; auch von den übrigen Linien des Xylols koinzidiert eine ganze Anzahl mit Linien des Toluols; die am Paraxylol gemessenen $\Delta\nu$ sind: (179), 313, 458, (538), 823, 1192, (1369), (1447), (1611), 2915, 3050 cm^{-1}, wobei die bei 823 bei weitem die intensivste ist.

kommt, als aus der Tabelle 2 zu ersehen ist; dagegen läßt sich nicht feststellen, daß das Chlorbenzol irgend eine typische Verwandtschaft mit den chlorsubstituierten aliphatischen Verbindungen besitzt, und wenn schon die Spektra der Methanderivate untereinander eine etwas größere Ähnlichkeit zu besitzen scheinen als im Vergleich mit den mehrere C-Atome enthaltenden Verbindungen, so reicht unser Material noch keineswegs aus, um solche Ähnlichkeiten zahlenmäßig festzulegen.

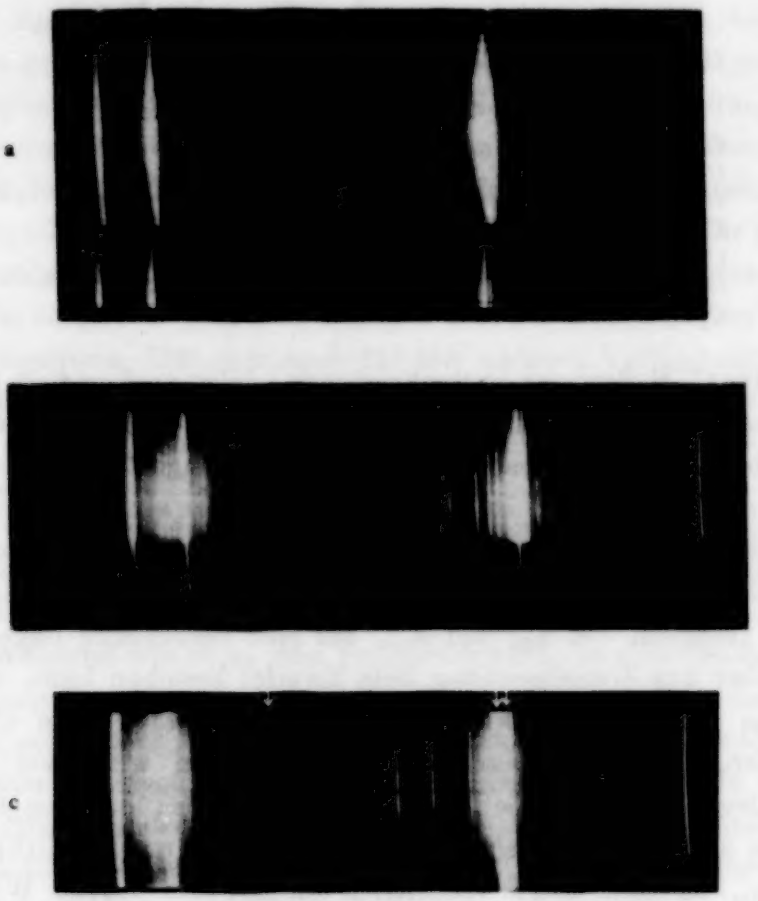


Fig. 1.

a) Ramanspektrum von C_6H_6, unten Hg-Vergleichsspektrum,
b) " " CCl_4.
c) " " $C_2H_2Cl_4$.

Vergleich mit Ultrarotbanden. Analog liegt der Fall, wenn man das Ramanspektrum einer Verbindung mit ihrem ultraroten Bandenspektrum vergleicht, wozu man ja durch die Annahme geführt wird, daß die Verschiebung der Linien beim Streuprozeß durch Energieaufnahme bzw. -abgabe in den (ultraroten) Kernschwingungen hervorgerufen wird. Raman hat in seiner zweiten Veröffentlichung gezeigt, daß von den von ihm be-

rechneten sechs $\Delta\nu$-Werten des Benzols fünf in guter Übereinstimmung mit Banden sind, die Coblentz und Bell im ultraroten Absorptionsspektrum des Benzols gefunden haben. Auf den Zusammenhang zwischen der Frequenzendifferenz $\Delta\nu = 3060$ im Ramanspektrum des Benzols und einer ultraroten Bande bei $3{,}2\,\mu$ hat auch schon Ragard* hingewiesen. In Tabelle 3 haben wir für alle von uns untersuchten Stoffe, in deren Spek-

Tabelle 3. Grundfrequenz der C–H-Bindung.

	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$
C_6H_6	3,27	3,25
$C_6H_5CH_3$	3,43 3,28	3,34
C_6H_5Cl	3,26	3,26
CH_2Cl_2	3,35	—
$CHCl_3$	3,32	3,32
CCl_4	—	—
C_2Cl_4	—	—
$C_2H_2Cl_4$	3,35	[3,51]**
$C_2H_2Cl_2$	3,25	[3,51]

trum die der C–H-Bindung zugeschriebenen Linien vorkommen, die daraus berechneten ultraroten Wellenlängen λ_{Ra} mit den tatsächlich im Ultrarot beobachteten Absorptionsbanden ($\lambda_{u.r.}$) zusammengestellt; eine absolute Konstanz von Stoff zu Stoff ist nicht vorhanden, was auch kaum zu erwarten ist, da die Festigkeit der C–H-Bindung sicher durch die übrigen Bestandteile des Moleküls bis zu einem gewissen Grade beeinflußt wird. Die Übereinstimmung zwischen den λ_{Ra} und $\lambda_{u.r.}$ für jede Verbindung dagegen ist so gut, daß über den Zusammenhang kein Zweifel bestehen kann, was durch das Fehlen auch der entsprechenden Ultrarotbande beim CCl_4 noch weiter bekräftigt wird. Nur beim Toluol haben wir zwei nahe beieinander liegende λ_{Ra} in die Tabelle aufgenommen; das von Coblentz angegebene $\lambda_{u.r.}$ fällt zwischen sie hinein, doch macht Coblentz die Bemerkung, daß diese Bande vermutlich doppelt sein dürfte. Wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir die Linie größerer Wellenlänge dem Benzolkern, die etwas kurzwelligere Linie dem CH_3 zuschreiben, wie denn ja auch sonst die ultraroten C–H-Banden der aliphatischen Stoffe bei etwas größeren Wellenlängen liegen als bei den aromatischen Ver-

* G. Ragard, C. R. **186**, 1107, 1928.

** Die beiden in Klammern gesetzten Werte sind einer Arbeit von Bonino, Gazz. chim. Ital. **55**, 335, 1925, entnommen, während alle anderen $\lambda_{u.r.}$ von Coblentz stammen. Warum die Übereinstimmung beim $C_2H_2Cl_4$ und $C_2H_2Cl_2$ merklich schlechter ist als bei den anderen Stoffen, läßt sich nicht sagen, solange man nicht die Messungen von Bonino nachgeprüft hat.

bindungen. Die absolut größte Intensität besitzen die C–H-Linien im Benzol, die kleinste im Chloroform.

Die Sache wird auch hier wieder schwieriger, wenn man die Gesamtheit der Ramanlinien betrachtet. In Tabelle 2 sind unter $\lambda_{u.r.}$ die in das entsprechende Spektralgebiet fallenden Ultrarotbanden, soweit sie bekannt sind, eingetragen, und zwar soweit möglich, auch wieder mit Intensitätsangaben: sehr starke Banden sind mit ××, mittelstarke mit × bezeichnet. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß die Genauigkeit der ultraroten Messungen, besonders wenn sie älteren Arbeiten entstammen, nicht allzu groß ist, wie schon aus der vielfach nur recht qualitativen Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Autoren angegebenen Werten hervorgeht: die Art der verwandten Apparatur, insbesondere die Spaltbreite der Spektrographen und die Schichtdicke des absorbierenden Mediums spielen nicht nur für die Intensität, sondern auch für die scheinbare spektrale Lage eines Bandenmaximums eine ausschlaggebende Rolle. Ebenso wie schon bei dem von Raman selbst durchgeführten Vergleich der Benzolspektren, läßt sich auch für alle anderen Verbindungen ein Zusammenfallen einzelner λ_{Ra} und $\lambda_{u.r.}$ sicher bestätigen. Hingewiesen sei z. B. auf die sehr charakteristischen Banden des Chlorbenzols bei 9,86 und 9,28 μ oder des Chloroforms bei 8,3 μ. In einzelnen Fällen haben wir derartige Koinzidenzen benutzt, um manche Ramanlinien, die nur als Begleiter einer Primärlinie auftreten und deren $\Delta\nu$ daher wenig gesichert ist, versuchsweise einzuordnen; sie sind in Tabelle 2 in Klammern gesetzt. Während wir so in dem Spektralbereich, in dem überhaupt ultrarote Messungen vorliegen, jede Ramanlinie (mit Ausnahme einiger ganz unsicherer schwacher Linien) mit einer ultraroten Bande ziemlich sicher identifizieren konnten, fehlen umgekehrt für manche gerade der intensivsten Ultrarotbanden die entsprechenden Ramanlinien, und zwar erscheinen solche Banden im Ultrarotspektrum durch nichts gegenüber den anderen ausgezeichnet: so die Bande 9,75 μ des Benzols, die Bande 6,86 μ des Toluols, 6,77 μ beim Chlorbenzol, 7,2 und 6,8 μ beim Chloroform usf.

Verschobene Linien mit $\Delta\nu > 3100\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\lambda_{Ra} < 3\,\mu$) finden wir auf keinem einzigen Spektrum, obwohl sie einerseits durchaus noch in den Spektralbereich der Photogramme gefallen wären, und andererseits entsprechende Banden in den Ultrarotspektren vielfach vorkommen.

Häufig wird bei der Analyse der ultraroten Banden die Existenz von Oberschwingungen oder Kombinationsfrequenzen angegeben, d. h. also die Existenz von Banden, deren Frequenzen entweder ganze Vielfache einer gemeinsamen Grundfrequenz sind oder sich durch Kombination

von ganzen Vielfachen zweier (oder mehrerer) solcher Grundfrequenzen berechnen lassen. So hat Ellis* im ultraroten Absorptionsspektrum vieler aliphatischer und aromatischer Verbindungen bis zu zehn Banden gefunden, deren Wellenlängen in einfachen rationalen Verhältnissen zu der C–H-Bande bei 3,2 μ stehen; in einer anderen Bandenfolge, die er der C–C-Bindung zuschreibt, glaubt er sogar zwischen 1 und 30 μ bis zu 28 Oberschwingungen verfolgen zu können; eine weitere große Zahl von Banden erhält er durch Kombination dieser beiden Serien usf. Wir können mit Sicherheit behaupten, daß in allen von uns ausgemessenen Ramanspektren ein einfaches rationales Verhältnis zwischen den $\Delta\nu$ zweier verschiedener Linien nirgends vorkommt, und dann liegt es wohl nahe anzunehmen, daß nur die Grundfrequenzen der Kernschwingungen im Ramaneffekt mit merklicher Intensität mitwirken. Ist dem so, dann wäre auch das für die C–H-Bindung charakteristische $\Delta\nu \sim 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($\lambda_{Ra} \sim 3.3\,\mu$) als Grundfrequenz anzusprechen, während die entsprechende Bande bei der Ultrarotanalyse mehrfach (z. B. auch von Ellis) als Oberschwingung einer bei 6,4 μ ($\nu_k = 1550\,\mathrm{cm}^{-1}$) liegenden Bande eingeführt wird. Von dieser letzteren ist in keinem Ramanspektrum auch nur eine Andeutung zu erkennen, während sie als Grundschwingung gerade mit größter Intensität vorhanden sein sollte, und so möchten wir bezweifeln, ob die zahlenmäßige, übrigens auch nur mit nicht allzu großer Genauigkeit erfüllte Beziehung zwischen den beiden Ultrarotbanden von mehr als nur zufälliger Natur ist; damit würde dann allerdings auch ein großer Teil der übrigen Einordnung der Ultrarotbanden von organischen Flüssigkeiten illusorisch**. Kombinationsfrequenzen könnte man zwischen den $\Delta\nu$ der Ramanspektren wohl mehrfach konstruieren, doch sind die Kombinationsmöglichkeiten so zahlreich und die Koinzidenzen relativ so selten, daß wir ihnen keinerlei reelle Bedeutung zuschreiben möchten.

Der Umstand, daß in manchen Fällen der Zusammenhang zwischen Ramanlinien und Ultrarotbanden ganz sichergestellt ist, in anderen Fällen fast ebenso sicher fehlt, scheint uns dafür zu sprechen, daß auch in den Ultrarotspektren die Banden der einen und der anderen Art prin-

* J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **27**, 298, 1926 und **28**, 25, 1926.

** Wir glauben, daß manche solche Zuordnungen tatsächlich eine weit größere Genauigkeit beanspruchen, als sie die vorliegenden Messungen zulassen, so daß bei deren Interpretation der Willkür bzw. der vorgefaßten Meinung ein allzu großer Spielraum bleibt. In anderen Fällen ist selbstverständlich die Existenz von Oberschwingungen im ultraroten Spektralgebiet einwandfrei nachgewiesen; dort entspricht aber dann auch immer der Grundfrequenz die bei weitem intensivste Bande, während die Banden mit höheren Ordnungsnummern schnell schwächer werden.

zipiell verschiedenen Mechanismen ihren Ursprung verdanken, und daß es vielleicht durch weitere Untersuchungen möglich sein wird, auf diesem Wege hierüber neue Aufschlüsse zu gewinnen.

Antistokessche Linien. Schon in seiner ersten Arbeit hat Raman die Vermutung ausgesprochen, daß eine der von ihm beobachteten verschobenen Linien eine größere Frequenz hat als die zugehörige erregende Linie. In seiner zweiten Publikation hat er dann mit Sicherheit im Benzolspektrum zwei sehr schwache Linien als „antistokessche" eingeordnet: sie gehören mit der Frequenzendifferenz $\Delta\nu = +\ 980\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu den Hg-Linien 4047 und 4358 Å, während die entsprechenden nach größeren Wellenlängen verschobenen Linien ($\Delta\nu = -\ 980\,\mathrm{cm}^{-1}$) um ein Vielfaches stärker erscheinen. Auf mehreren der von uns aufgenommenen Spektren treten derartige antistokessche Linien in sehr viel größerer Zahl und mit sehr viel größerer Intensität hervor. Wesentlich für das letztere ist, neben der Wahrscheinlichkeit der fraglichen Anregungsprozesse (die allein für die relative Helligkeit der nach längeren Wellen verschobenen Komponenten maßgebend ist), die absolute Größe der entsprechenden Kernschwingungsfrequenzen ν_k^i bzw. der daraus resultierenden $\Delta\nu$-Werte. Denn antistokessche Linien können nur vorkommen, wenn Moleküle in der Flüssigkeit existieren, die beim Streuprozeß die Energie $h.\nu_i^k$ an die Strahlung abgeben können, und nur Kernschwingungen mit kleinen ν_k^i sind bei Zimmertemperatur schon in merklicher Zahl angeregt. Die mittlere thermische Energie mit zwei Freiheitsgraden beträgt im Wärmegleichgewicht bei 15° 0,02 Volt = etwa $162\,\mathrm{cm}^{-1}$; d. h. für $\nu_k^i = 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist die Zahl der angeregten Moleküle nur etwa ein Tausendstel der unangeregten, die antistokessche Linie mit $\Delta\nu = +\ 980\,\mathrm{cm}^{-1}$ muß also gerade, wie Raman es gefunden hat, relativ sehr schwach sein*. In den Ramanspektren von CCl_4 und $C_2H_2Cl_4$ finden sich dagegen ganze Gruppen von Linien mit sehr kleinen $\Delta\nu$ (vgl. Tabelle 2). Diese Gruppen, die man auch auf den Spektrogrammen von Fig. 1 sowie auf der schematischen Zeichnung Fig. 2 leicht identifizieren kann, wiederholen sich jedesmal spiegelbildlich auf der langwelligen und auf der kurzwelligen Seite der erregenden Linien, allerdings doch schon mit merklich verschiedener Intensitätsverteilung, indem mit wachsendem $\Delta\nu$ die antistokesschen Linien stetig schwächer werden, während auf der langwelligen Seite z. B. im Spektrum des $C_2H_2Cl_4$ die Linie mit $\Delta\nu = 350\,\mathrm{cm}^{-1}$ weit kräftiger ist als die drei der erregenden näher benachbarten Linien. In Tabelle 4

* Wegen weiterer hiermit im Zusammenhang stehender Überlegungen siehe auch Peter Pringsheim, Naturwissensch. **16**, 597, 1928, Abschnitt 7.

sind einige Zahlenangaben für $\Delta\nu$, die mit positivem und negativem Vorzeichen in Ramanspektren gefunden wurden, zusammengestellt. Fig. 3 und 4 bringen Photometerkurven des am CCl_4 und $C_2H_2Cl_4$ aufgenommenen Spektrums in der Umgebung der Linie 4358.

Obwohl schon beim bloßen Betrachten der Spektrogramme über die antistokessche Zuordnung dieser Liniengruppen kaum ein Zweifel be-

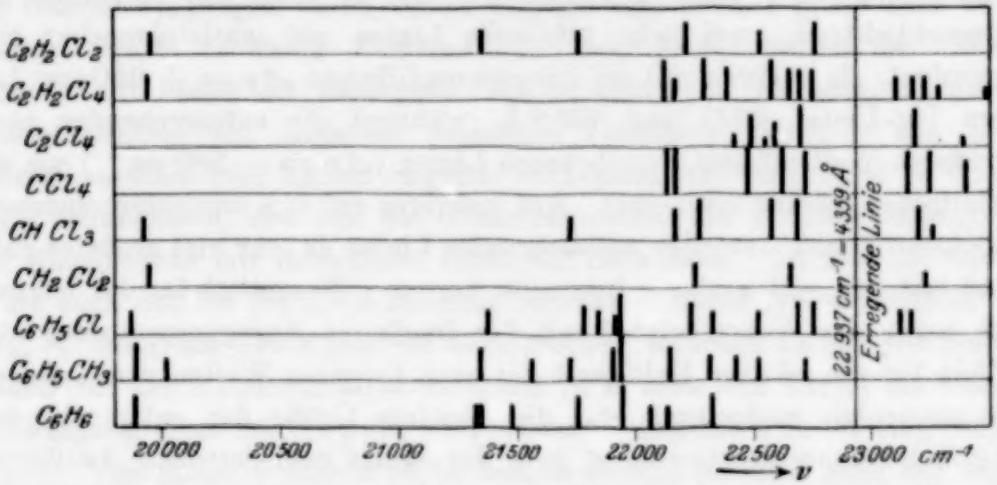


Fig. 2. Schematische Darstellung der Ramanspektra, erregt durch die Linie 4359 Å.

stehen kann, haben wir doch, um dem Einwand zu begegnen, es könnten die scheinbar antistokesschen Linien in Wahrheit von einer mehr bei kurzen Wellenlängen liegenden Primärlinie stammen, in einem Falle (am CCl_4) die Aufnahme mit monochromatischer Anregung wiederholt. Wir verwandten hierzu die Hg-Linie 4358 Å, während alle Linien kürzerer Wellenlänge ausgefiltert waren: die antistokesschen Linien unterhalb 4358 Å treten auch dann mit gerade derselben Intensitätsverteilung auf wie bei Erregung mit der Gesamtstrahlung des Hg-Bogens.

Tabelle 4. Antistokessche Glieder.

Erregende Linie	CCl_4	$\Delta\nu$	$C_2H_2Cl_4$	$\Delta\nu$
	—	—	23 490	553
	23 740	803	23 290	353
—	23 400	463	23 228	291
	23 252	315	23 178	241
	23 157	220	23 109	172
22 937				
	22 720	217	22 768	169
	22 621	316	22 700	237
+	22 478	459	22 650	287
	22 140	797	22 582	355
	—	—	22 390	547

Tetrachlorsilicium. Es lag nahe, nach dem CCl_4 auch das $SiCl_4$ auf den Ramaneffekt zu untersuchen, um eventuelle Analogien zwischen den beiden Spektren feststellen zu können. $SiCl_4$ ist eine zwar farblose und gut durchsichtige Flüssigkeit, stellt aber doch ein merklich trübes Medium dar, wie an dem ungewöhnlich intensiven Tyndallkegel zu erkennen ist, der bei Durchstrahlung der Flüssigkeit mit dem Licht des Hg-Bogens erscheint: dieses Tyndallicht ist bei Beobachtung in Richtung senkrecht zum Primärstrahl nahezu vollständig linear polarisiert. Im Gegensatz hierzu sind Ramanlinien am $SiCl_4$ fast gar nicht zu erhalten, nach 20stündiger Exposition zeigte die Platte neben den weit überexponierten gestreuten Hg-Linien nur zwei ziemlich schwache verschobene Linien, bei 4441 Å (22 511 cm^{-1}) und 4117 Å (24 280 cm^{-1}), die also gegen die Hg-Linie 4358 und 4046 Å ein $\Delta\nu$ von 425 cm^{-1} aufweisen, entsprechend einer $\lambda_{Ra} = 23{,}47\,\mu$. Irgend eine Ähnlichkeit mit dem Ramanspektrum des CCl_4 ist also nicht vorhanden.

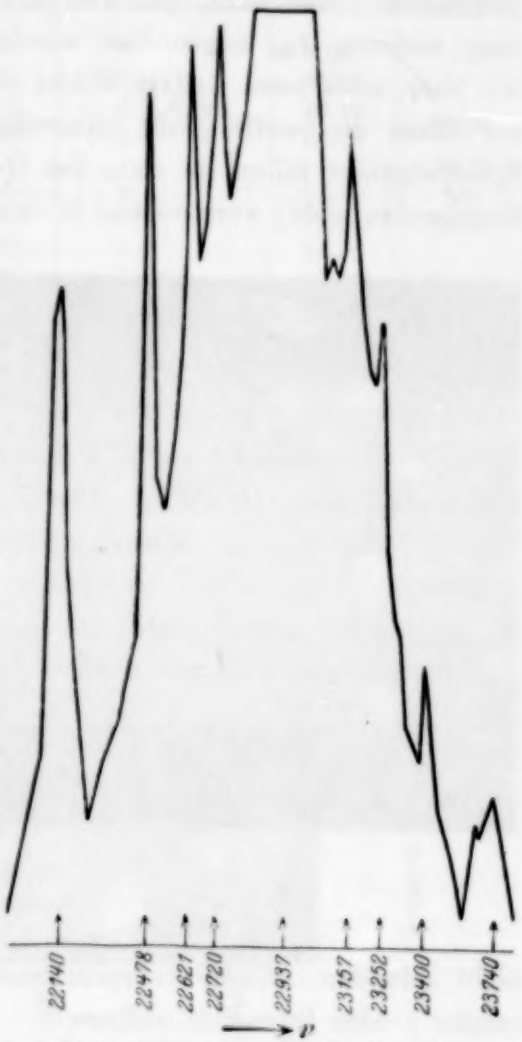


Fig. 3. Photometerkurve des Ramanspektrums von CCl_4.

Kristalliner und geschmolzener Quarz. Ramanlinien sind an kristallinem Quarz — unabhängig von Raman — bereits von Landsberg und Mandelstam* beobachtet worden. Sie finden, angeregt durch die ultravioletten Hg-Bogenlinien 2536, 3126, 3650, je eine verschobene Linie mit einer Frequenzendifferenz, die einem $\lambda_{u.\,r.} = 20{,}7\,\mu$ entspricht. Wir haben auch weiter im Gebiete größerer Wellenlängen (zwischen 3650 und 5461) das Ramanspektrum des kristallinen Quarzes

* G. Landsberg und L. Mandelstam, Naturwissensch. **16**, 558, 1928.

aufgenommen, und dabei eine sehr viel größere Anzahl von verschobenen Linien erhalten. In Tabelle 5 sind diese Linien zusammengestellt und auch wieder mit den bekannten Ultrarotabsorptionsbanden des Quarzes verglichen. Man sieht, daß hier alle bekannten $\lambda_{u.r.}$ mit guter Annäherung unserem λ_{Ra} zugeordnet werden können. Darüber hinaus finden wir aber noch zwei weitere Werte von λ_{Ra}, bei 38 und 80 μ, von denen vor allem die zweite große Intensität besitzt, und die in ein ultrarotes Spektralgebiet fallen, in dem der Quarz bis jetzt als frei von Absorptionsbanden galt; verschobene Linien mit $\Delta\nu > 1150\,\mathrm{cm}^{-1}$ haben wir

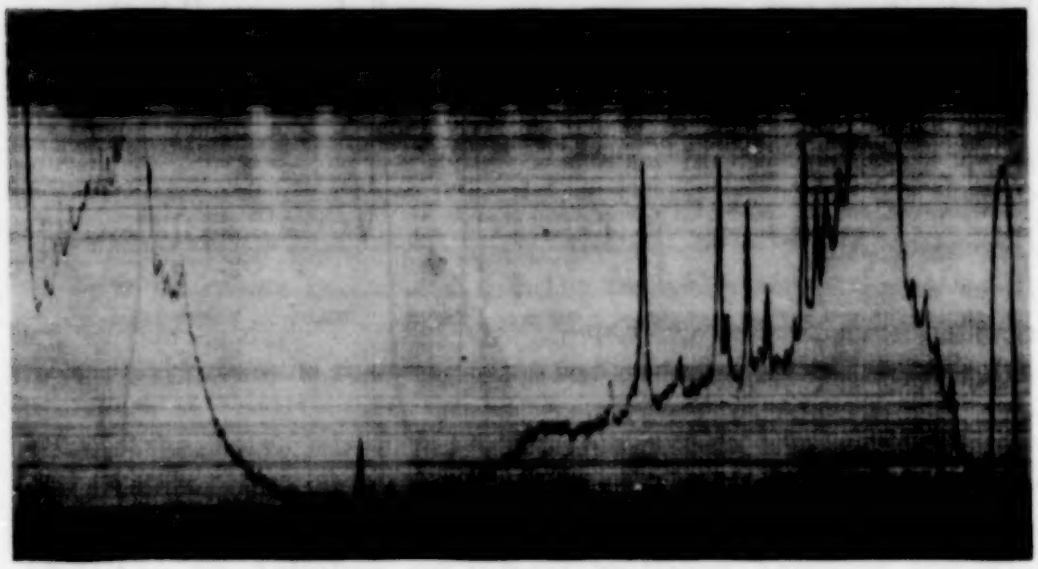


Fig. 4.
Photometerkurve des Ramanspektrums von $C_2H_2Cl_4$.

nicht gefunden, obwohl entsprechende Banden im Ultrarotspektrum mit relativ großer Intensität auftreten.

Wir haben schließlich noch versucht, auch an geschmolzenem Quarz ein Ramanspektrum aufzunehmen, in der Absicht, dadurch die Frage nach der Kohärenz der Ramanstrahlung zu beantworten: wenn in einem Glas der molekulare Tyndalleffekt größere Intensität besitzt als in einem Kristall, weil im Glas die Unordnung der Moleküle größer und daher die Vernichtung der seitlich gestreuten Kugelwellen durch Interferenz geringer ist, so müßte dasselbe auch für die Ramanstrahlung gelten, falls diese ihrerseits kohärent ist. Wir erwarteten daher möglicherweise schon bei merklich kürzeren Expositionszeiten ein kräftiges Ramanspektrum zu erzielen, als wir den Quarzkristall vor dem Spektrographenspalt durch ein Stück möglichst fehlerfreien Quarzglases ersetzten. Nicht nur blieb

Tabelle 5. Ramanspektrum des Quarzes, erregt mit dem Hg-Bogen.

ν	J	λ		Grundfrequenzen (in Klammern nicht sichergestellte)			
				$\Delta\nu_{Ra}$	J	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$
24 244	1	4124		125	3	80,0	—
24 059	0	4155		262	1	38,16	—
23 547	0	4246		(351)	2 diffus	28,48	26,00
23 406	1	4271		(405)	2	24,68	
23 067	2	4334					20,75
22 814	3	4382		465	5	21,50	bis
22 675	1	4409	breit				24,4
22 586	2	4426	und	(706)	1	14,16	
22 532	2	4437	diffus	802	2	12,46	12,5
22 472	5	4449					9,02
22 231	1	4497		1157	3	8,64	8,50
22 135	2	4516					
21 780	3	4590					

dies aus, sondern selbst als wir bei einer neuen Aufnahme die Expositionszeit auf 40 Stunden steigerten, zeigte die Platte beim Entwickeln nicht die leiseste Andeutung irgendwelcher verschobenen Linien. Während also der Versuch über das in Frage stehende Problem nichts aussagte, zeigte er, daß überraschenderweise in amorphem Quarz die SiO_2-Moleküle offenbar nicht mehr die Fähigkeit besitzen, der einfallenden Strahlung

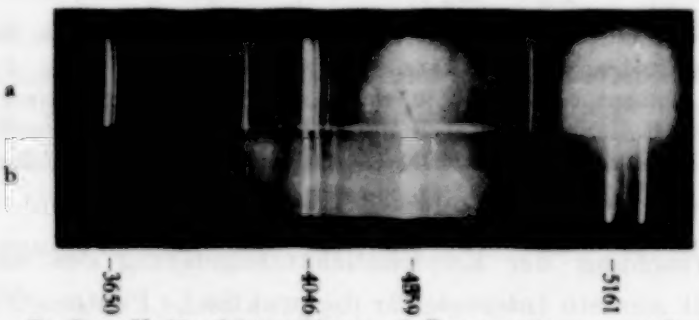


Fig. 5. a Hg-Vergleichsspektrum; b Ramanspektrum von Quarz.

beim Streuprozeß dieselben wohldefinierten Energiequanten zu entziehen, die für den kristallinen Quarz charakteristisch sind.

Ein Teil der bei diesen Untersuchungen verwandten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die uns vom Elektraphysikausschuß der Notgemeinschaft bewilligt wurden; auch hat der eine von uns diesem Ausschuß für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken, durch das ihm die Teilnahme an der Arbeit ermöglicht wurde.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1928.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alters auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges.

Von **P. Lasareff** in Moskau.

(Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Im vorliegenden Artikel gibt der Verfasser die Beobachtungen der Änderung der maximalen Empfindlichkeit des Auges beim Dunkelsehen an und zeigt, daß diese Empfindlichkeit in der Kindheit (von etwa 4 bis 6 Jahren) gering ist, dann wächst die Empfindlichkeit und zeigt ein Maximum, das im Alter von etwa 18 Jahren liegt, dann wird die Empfindlichkeit kleiner, und im Alter von 80 Jahren kann man nur 25% der maximalen Empfindlichkeit beobachten. Der Verfasser gibt auch eine theoretische Erklärung der gefundenen Tatsachen. Um die Theorie zu entwickeln, macht der Verfasser folgende Annahme: 1. die Nervenzellen weisen in den Zentren einen Prozeß der Teilung nicht auf, so daß beim Erwachsenen die Zahl der Nervenzellen nicht größer sein kann als beim Kinde, 2. in jeder Zelle befindet sich eine unempfindliche Substanz A, die in eine für die Reizung empfindliche Substanz B übergeht; diese verwandelt sich in eine auch nichtempfindliche Substanz D, 3. die Menge der B-Substanz in jeder funktionsfähigen Nervenzelle ist konstant. Die Empfindlichkeit E_0 ist, wie der Verfasser früher gezeigt hat, der Zahl der funktionsfähigen Nervenzellen direkt proportional. Daraus kann die maximale Empfindlichkeit E_0 berechnet werden, die folgende Form hat:

$$E_0 = M_0 \left\{ e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t} \right\}.$$

M_0, α_1, α_2 sind Konstanten, t das Alter. Die Versuche bestätigen diese Formel. Aus den oben gefundenen Daten kann man ein maximales Alter der Menschen finden, das dem Moment entspricht, in welchem die Zentren praktisch unempfindlich sind. Dieser Moment ist zu 130 bis 180 Jahren berechnet und stimmt mit dem maximalen Alter, das durch die Daten der vergleichenden Anatomie ermittelt ist, überein.

Die Untersuchung der Empfindlichkeitsänderung des menschlichen Auges hat nicht nur ein Interesse für die praktische Photometrie, sondern auch für die allgemeine Biophysik und Physiologie*.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die quantitative Untersuchung der Empfindlichkeitsänderung des Auges beim Dunkelsehen im Laufe des Lebens und die theoretische Erklärung gefundener Tatsachen festzustellen.

Theoretisches. Es ist bekannt, daß die Nervenzellen keinen Teilungsprozeß während des Lebens eines Individuums aufweisen. Wir können daher schließen, daß die Zahl der Nervenzellen während des Lebens nicht vermehrt werden kann und nach und nach die Zahl der

* Vgl. P. Lasareff. Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, Moscou, 1918; Derselbe, Ionentheorie der Reizung, Bern und Leipzig, 1923; Derselbe, Théorie ionique de l'exitation des tessus vivants, Paris, 1928.

funktionsfähigen Zellen kleiner wird. Wir wissen, daß die Empfindlichkeit des Gehirns und die Empfindlichkeit der Sinnesorgane der Kinder sofort nach der Geburt sehr gering sind, und das erklärt, warum die Kinder sich in den ersten Monaten ihres Lebens mehr im Zustand des Schlafens als des Wachens befinden. Um die Änderung der Funktion des Gehirns erklären zu können, dürfen wir annehmen, daß die Nervenzellen eine bestimmte, für die durch die Nerven geleitete Reizung unempfindliche Substanz A enthalten, die in eine für die äußeren Reize empfindliche Substanz B übergeht. Diese Reaktion ist, wie wir annehmen werden, eine Reaktion erster Ordnung.

Die Substanz B wird auch mit der monomolekularen Reaktion in eine für die Reize nichtempfindliche Substanz D verwandelt.

Diese Reaktionen müssen demzufolge durch folgendes Schema dargestellt werden:

$$\text{Molekül } A \rightarrow \text{Molekül } B \rightarrow \text{Molekül } D.$$

Die äußeren Reize, welche den Reiz durch die Nervenfibrillen transportieren, rufen nach unserer Vorstellung eine neue Reaktion in der Substanz B der Zellen hervor, die diese Substanz in eine unempfindliche Substanz F transformiert. Der Unterschied der Reaktionen $B \rightarrow D$ und $B \rightarrow F$ besteht darin, daß die erste Reaktion $B \rightarrow D$ keine umkehrbare Reaktion ist, und die Umwandlung $B \rightarrow F$ muß in umgekehrter Richtung $F \rightarrow B$ verlaufen. Die Produkte D und F sind verschieden und können verschiedene physiko-chemische Eigenschaften haben. Wenn wir die Menge der A-Substanz in einem bestimmten Zentrum des Gehirns mit C_1 bezeichnen und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A \rightarrow B$ mit α_1 benennen, so bekommen wir für diese Reaktion folgende Differentialgleichung:

$$-\frac{dC_1}{dt} = \alpha_1 C_1. \tag{1}$$

Wenn wir die Menge des B-Stoffes durch C_2 ausdrücken, so können wir die Umwandlung $B \rightarrow D$ durch die folgende Differentialgleichung darstellen:

$$\frac{dC_2}{dt} = \alpha_1 C_1 - \alpha_2 C_2. \tag{2}$$

α_2 bedeutet eine Konstante. Die Integrale dieser simultanen Differentialgleichungen sind:

$$C_1 = C_0 e^{-\alpha_1 t} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{\alpha_1 C_0}{\alpha_2 - \alpha_1}\{e^{-\alpha_1 t} - b e^{-\alpha_2 t}\}, \tag{3}$$

wo b eine willkürliche Konstante ist, die aus der Bedingung bei $t = 0$ erhalten werden kann, und C_0 eine maximale Menge des A-Stoffes bedeutet.

Die Zahl der funktionsfähigen Nervenzellen N im untersuchten Zentrum kann bestimmt werden, wenn wir die Substanzmenge des B-Stoffes in einer Zelle gleich p setzen (p ist eine Konstante).

In diesem Falle ist N durch die Formel

$$N = \frac{\alpha_1 C_0}{p(\alpha_2 - \alpha_1)} \{e^{-\alpha_1 t} - b e^{-\alpha_2 t}\} \tag{4}$$

ausgedrückt.

Ferner können wir annehmen, daß die Substanzmenge p des B-Stoffes in jeder funktionsfähigen Zelle während der Lebensdauer immer dieselbe ist, und wenn p kleiner als eine bestimmte Größe α ist, so wird diese Zelle funktionsunfähig, und die in dieser Zelle enthaltene B-Substanz wird durch die umgebenden Zellen, die auch eine kleinere Menge p_0 des B-Stoffes haben, als die normale Menge p ($p > p_0$) absorbiert, und auf diese Weise ist die Menge der sensiblen Substanz in jeder Zelle immer auf demselben Niveau festgehalten.

In meiner früheren Arbeit* habe ich nachgewiesen, daß die Dichtigkeit der Stäbchen (oder Zapfen) n, die gleich der Zahl der Stäbchen z dividiert mit der von Stäbchen bedeckten Oberfläche σ ist, mit der maximalen Empfindlichkeit E_0 bei vollkommener Ruhe der Netzhaut durch die Formel

$$E_0 = K n \tag{5}$$

verbunden ist. K ist eine Konstante.

n ist der Zahl der funktionsfähigen Nervenzellen im korrespondierenden Teile des Gehirns proportional, und daher muß die Beziehung zwischen der Zahl der Nervenzellen N und E_0

$$E_0 = K_0 N \tag{6}$$

sein. K_0 ist eine Konstante. Wir haben dabei angenommen, daß die minimale Reizung der Netzhaut dann entstehen muß, wenn die in der Zeiteinheit gereizte Zahl der Stäbchen (oder Zapfen) immer eine bestimmte Grenze A_0 erreicht. A_0 ist nach unserer Annahme von der Altersstufe eines Individuums unabhängig. Diese Annahme kann auch experimentell bestätigt werden.

---

* P. Lasareff, ZS. f. Phys. **48**, 437, 1928; Derselbe, Journ. Gen. Physiol. **8**, 189, 1926.

Aus den Formeln (6) und (4) kann man durch Substitution den folgenden Ausdruck erhalten:

$$E_0 = K_0 \frac{\alpha_1 C_0}{p(\alpha_2 - \alpha_1)} \{e^{-\alpha_1 t} - b e^{-\alpha_2 t}\}.$$

Die Empfindlichkeit des Auges ist in den ersten Monaten des Lebens sehr gering; wir können daher annehmen, daß bei $t = 0$ (im Moment der Geburt) $E_0 = 0$; das Gehirn enthält eine maximale Menge der A-Substanz und keine Spur von B-Substanz ($C_0 = 0$).

Bei dieser Annahme muß $b = 1$ sein, und wir haben:

$$E_0 = K_0 \frac{\alpha_1 C_0}{p(\alpha_2 - \alpha_1)} \{e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}\} = M_0 \{e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}\}. \quad (7)$$

M_0 ist eine Konstante. Diese Formel stellt eine funktionelle Beziehung zwischen der Augenempfindlichkeit E_0 und dem Alter t des untersuchten Individuums dar.

Methode und Experimente. An verschiedenen Personen wurde eine Bestimmung der Adaptationskurve des Auges vorgenommen*. Die Gleichung der Dunkeladaptation des menschlichen Auges ist, wie ich nachgewiesen habe**, durch die Formel gegeben:

$$E = E_0(1 - \beta e^{-\alpha T}). \quad (8)$$

E_0 ist die maximale Empfindlichkeit des Auges, β eine Konstante, die von der Intensität J_0 der Vorbelichtung abhängt, und α ist eine Konstante der Restitution des Purpurs im Auge. T ist die Zeit des Aufenthalts im Dunkeln.

Die E-Werte für einen bestimmten Moment T sind aus der Schwellenintensität J berechnet, indem wir $E = \frac{1}{J}$ setzen.

Die Schwellenwerte von J wurden mit dem Nagelschen Adaptameter*** in Intervallen von 5 bis 10 Minuten gemessen.

Aus 3 bis 10 Beobachtungen, die im selben Moment von einer Versuchsperson an verschiedenen Tagen ausgeführt worden sind, wurde ein Mittelwert J und nachher wurde aus diesen Mittelwerten für verschiedene Momente die Größe E berechnet. Die Werte E gestatten auch die Größe E_0 nach der Formel (8) zu finden.

---

* Vgl. H. von Helmholtz, Handb. der physiolog. Optik **2**, 264, Hamburg und Leipzig 1911.

** P. Lasareff, Pflügers Archiv **155**, 310, 1914; derselbe, Journ. f. Neurolog. u. Psycholog. **32**, 232, 1926.

*** H. von Helmholtz, l. c., S. 267.

Die Versuche, die in meinem Institut ausgeführt wurden, haben erwiesen, daß die Empfindlichkeit der Zentra periodisch variabel ist *, deshalb wurden die Beobachtungen immer in bestimmten Stunden des Tages vorgenommen.

Resultate. Die bei den Versuchen erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Alter in Jahren	E_0 (beobachtet)	E_0 (berechnet)	Alter in Jahren	E_0 (beobachtet)	E_0 (berechnet)
4	45	33	27	57	57
5	27	38	40	52	42
6	37	43	46	46	36
12	60	59	59	25	25
14	52	62	81	13	13
16	71	63	100	—	7,5
18	50	63	150	—	1,7
20	63	62	200	—	0,4
27	55	57			

$$E_0 \text{ (berechnet)} = 150 \left\{ e^{-0{,}03\,t} - e^{-0{,}1\,t} \right\}.$$

Aus dieser Tabelle kann man schließen, daß die theoretische Kurve ziemlich gut den Verlauf der experimentell beobachteten Empfindlichkeitsänderung des zunehmenden Alters wiedergibt.

Aus den gefundenen Daten können auch weitere Schlüsse gezogen werden.

Die Kurve der Empfindlichkeitsänderung, die für verschiedene untersuchte Personen kleine individuelle Änderungen zeigt, kann für die ungefähre Bestimmung des Alters der Person gelten; dazu muß man diese Kurve auf Millimeterpapier zeichnen, und wenn für ein bestimmtes Individuum die Größe E_0 bekannt ist, so kann man graphisch das Alter t aus der Kurve bestimmen. Bei allen untersuchten Personen übersteigt der Unterschied zwischen dieser graphischen Bestimmung und Beobachtung nicht 10 Jahre. Die Mehrzahl der Beobachtungen von Unterschieden der beobachteten und berechneten Werte ist kleiner als 5 Jahre. Es gibt nur einen Ausnahmefall, wo der Unterschied 14 Jahre ist. Diese Beobachtung wurde an einem Hindu gemacht, und es ist interessant zu untersuchen, ob es möglich ist, nach dieser Methode die nationalen Verschiedenheiten der zentralen Empfindlichkeit und deren Änderung mit dem Alter nachzuweisen.

---

* P. Lasareff, Journ. f. Neurolog. u. Psycholog. **35**, 174, 1927.

Eine weitere Anwendung ist die folgende: Wir sehen aus der Theorie und aus den Experimenten, daß die Empfindlichkeit des Auges am Lebensende sehr gering ist. Die Zentren sind in diesen Fällen sehr unempfindlich, und man muß starke Reize anwenden, um die Erregung dieser Zentren hervorzurufen.

Wenn die Empfindlichkeit des Auges in einem bestimmten Alter nur 0,01 bis 0,02 der optimalen Empfindlichkeit erreicht, so können wir die Augenempfindlichkeit praktisch gleich Null setzen; in diesem Falle rufen die gewöhnlichen Reize keinen Effekt hervor, und so können wir dies Organ als funktionsunfähig betrachten. Der Moment, in welchem das Zentrum unempfindlich geworden ist, ist der Moment des physiologischen Todes des Zentrums.

Aus der Tabelle und Kurve können wir schließen, daß für das normale Auge der Moment der Erschöpfung und des physiologischen Todes zu etwa 150 bis 180 Jahren berechnet werden kann.

Die Untersuchungen der vergleichenden Anatomie zeigen, daß der Moment des normalen Todes des Menschen etwa 125 bis 130 Jahre sein muß. Wir sehen, daß diese beiden Methoden Resultate derselben Ordnung geben.

Weitere Untersuchungen müssen mit dem Gehörorgan und anderen sensiblen Organen vorgenommen werden. Diese Experimente sind bereits im Gange.

Die in diesem Artikel beschriebenen Experimente wurden von meinen Mitarbeiterinnen Frau Z. Boulanova, Frl. L. Couper und Frau A. Dubinskaja-Voskressenskaja ausgeführt. Allen diesen Damen spreche ich für die Hilfe bei dieser Arbeit meinen Dank aus.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Weitere röntgenspektroskopische Messungen in der *L*- und *M*-Serie des Rheniums.

Von **H. Beuthe** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928.)

Es werden die schwächeren Linien aus der *L*-Serie des Rheniums, ferner die *L*-Absorptionskanten und die stärksten Linien der *M*-Serie relativ ausgemessen und daraus die zugehörigen Termwerte berechnet.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Rheniums (Element 75) durch W. und I. Noddack* war es zur Kontrolle der Reinheit des Präparats nötig, einige röntgenspektroskopische Aufnahmen über den ganzen Spektralbezirk der Elemente Titan bis Uran zu machen. Da diese Aufnahmen besonders lange belichtet wurden, um selbst noch geringe Beimengungen nachzuweisen, wurden auf diesen Platten auch die schwächsten Linien der *L*-Serie dieses Elements sichtbar und konnten teils mit Komparator, teils mit Schublehre und Lupe ausgemessen werden. Die Bestimmung der λ-Werte dieser schwachen Linien bildet eine Ergänzung der früheren Arbeit** des Verfassers über die *L*-Serie des Rheniums. Bevor aber auf die Auswertung dieser Platten näher eingegangen wird, mögen noch einige Beobachtungen erwähnt werden, die bei der Aufnahme der Spektrogramme gemacht wurden.

Alle von einem hochprozentigen Re-Präparat gemachten Spektralaufnahmen zeigten die Eigentümlichkeit, daß die *L*-Linien des Wolframs, die durch Verdampfen des Wolframglühfadens auf die Antikathodenfläche hervorgerufen werden, teils nur sehr schwach sichtbar waren, teils überhaupt nicht. Diese Tatsache scheint darauf hinzudeuten, daß Rhenium während des Elektronenbombardements vom Brennfleck auf den Wolframglühfaden zerstäubt wird und dadurch das Verdampfen des Wolframs stark vermindert. Gleichzeitig mit diesem Vorgang scheint die Elektronenemission des Glühfadens abzunehmen; denn es war zur Erreichung derselben Elektronenemission nötig, den Heizstrom der Spirale von 5,0 auf 5,3 Amp. zu erhöhen. Bei verschiedenen anderen Elementen tritt

* W. und I. Noddack, Vorträge auf der Tagung der Bunsengesellschaft 1928.
** H. Beuthe, ZS. f. Phys. **46**, 873, 1928.

gerade der umgekehrte Effekt auf, besonders bei denen, die für die Fabrikation von Oxydfäden Bedeutung haben, z. B. bei Thor, Uran, Zirkon, Hafnium, Erden und bei den Erdalkalien. Bei diesen nimmt die Elektronenemission pro Watt Heizleistung stark zu. Weiterhin ist noch die Tatsache bemerkenswert, daß auch auf den Aufnahmen von Präparaten ohne Rhenium, die mit derselben Glühspirale im Anschluß an die oben erwähnten gemacht wurden, die Wolframlinien noch sehr schwach waren. Hieraus kann man schließen, daß das auf der Wolframspirale vorhandene Rhenium nur sehr langsam wieder verdampft. Die Eigenschaft des Rheniums, das Verdampfen eines Wolframglühdrahtes erheblich herabzusetzen, dürfte übrigens in der Technik verschiedene Anwendungsmöglichkeiten haben, zumal es möglich ist, daß schon eine einatomare Schicht diesen Effekt hervorruft.

Tabelle 1.

Nummer der Aufnahme	Linienbezeichnung nach Siegbahn	Mittelwert mm	X.E./mm $1/D$	Bezugslinie	Wellenlänge in X.E.
1	Re $L\alpha_2$	85,052			1440,7
	Re $L\alpha_1$	83,915	9,581		1429,8
	Re $L\alpha_3$	83,308		Cu $K\beta_1$	**1424,0**
	Cu $K\beta_1$	79,686			1389,29
	Re $L\beta_2$	60,774			1203,8
	Re $L\beta_8$	60,151	9,742	Re $L\beta_5$	**1197,8**
	Re $L\beta_7$	58,667		Re $L\beta_5$	**1183,3**
	Re $L\beta_5$	57,787			1174,7
	Re $L\beta_9$	56,543		Re $L\beta_5$	**1162,3**
	Re $L\gamma_5$	49,380	9,946	Re $L\beta_5$	**1091,1**
	Re $L\gamma_1$	46,124			1058,7
	Re $L\gamma_3$	42,622			1023,6
	Re $L\gamma_4$	39,331	9,913	Re $L\gamma_3$	**991,0**
	Br K Abs.-Kante	31,978			918,09
2	Cu $K\beta_1$	39,853			1389,29
	Re $L\beta_{17}$	34,38	18,18	Cu $K\beta_1$	**1290**
	Re $L\beta_4$	32,537			1256,3
	Re $L\beta_2$	29,684			1203,8
	Re $L\beta_7$	28,551	18,26	Re $L\beta_5$	**1183,3**
	Re $L\beta_{16}$	28,293		Re $L\beta_5$	**1178,7**
	Re $L\beta_5$	28,074			1174,7
	Re $L\beta_{10}$	27,805		Re $L\beta_5$	**1169,8**
	Re $L\beta_9$	27,409	18,31	Re $L\beta_5$	**1162,5**
	Re $L\gamma_5$	23,522		Re $L\beta_5$	**1091,3**
	Re $L\gamma_1$	21,740			1058,7
	Re $L\gamma_3$	18,104			1023,6
	Re $L\gamma_{11}$	17,284		Re $L\gamma_3$	**1008,5**
	Re $L\gamma_4$	16,326	18,41	Re $L\gamma_3$	**990,9**
	Br K Abs.-Kante	12,373			918,09

Nach diesen Erörterungen komme ich zu dem eigentlichen Ziel dieser Arbeit, nämlich der Ergänzung der röntgenspektroskopischen Daten des Rheniums. W. und I. Noddack haben mir zu diesem Zwecke einige Milligramm Rhenium in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, so daß außer den schwächeren Linien der L-Serie auch die L-Absorptionskanten und die M-Serie ausgemessen werden konnten.

1. Bestimmung der λ-Werte der schwachen L-Linien. Die Auswertung der Spektrogramme geschah in derselben Weise, wie in der früheren Arbeit des Verfassers ausführlich dargelegt wurde. Die Wellenlängen der Re-Linien wurden relativ zu bekannten Bezugslinien bestimmt. In der Tabelle 1 sind die Zahlen zusammengestellt.

Die Aufnahme Nr. 1 wurde mit einem Kalkspatkristall bei einem Abstand Spalt–Platte von 60 cm, Nr. 2 mit einem Steinsalzkristall bei 30 cm Abstand aufgenommen. Der Wert der Bezugslinie Cu $K\beta_1$ ist der Arbeit von Leide* entnommen. Außerdem wurden noch die Linien Re $L\beta_5$ und Re $L\gamma_3$ aus der früheren Arbeit des Verfassers als Bezugslinien gewählt. Die in der Tabelle 1 mit β_{17} bezeichnete Linie entspricht der von Compton bei $\lambda = 1336$ X-E. gefundenen Wolframlinie. Es läßt sich aber aus den ungenauen λ-Werten nicht mit Sicherheit feststellen, welchem Übergang diese Linien entsprechen. Die Rechnung ergibt zwei Möglichkeiten: $L_{11} - M_{11}$ oder $L_{21} - M_{22}$, beide allerdings im Widerspruch zu dem Auswahlprinzip. Diese Linien wurden übrigens außer bei Wolfram und Rhenium auch bei Platin beobachtet, und zwar bei der Wellenlänge 1162 X-E. Die Genauigkeit der in Tabelle 1 ent-

Tabelle 2.

Linienbezeichnung nach Siegbahn	λ in X-E.	$\frac{\nu}{R}$	Linienbezeichnung nach Siegbahn	λ in X-E.	$\frac{\nu}{R}$
Re Ll	1627,3	560,0	Re $L\beta_7$	1183,3	770,1
α_2	1440,7	632,5	β_{16}	1178,7	773,1
α_1	1429,8	637,3	β_5	1174,7	775,8
α_3	1424,0	639,9	β_{10}	1169,8	779,0
η	1370,6	664,9	β_9	1162,4	784,0
β_{17}	1290	706,4	γ_5	1091,2	835,1
β_4	1256,3	725,4	γ_1	1058,7	860,7
β_6	1248,1	730,1	γ_6	1034,4	881,0
β_1	1235,9	737,3	γ_2	1029,9	884,8
β_3	1217,6	748,4	γ_3	1023,6	890,3
β_{15}	1205,7	755,8	γ_{11}	1008,5	903,6
β_2	1203,8	757,0	γ_4	991,0	919,6
β_8	1197,9	760,7			

* A. Leide, ZS. f. Phys. **39**, 686, 1927.

haltenen λ-Werte der schwächeren Re-Linien kann mit $\pm 0{,}2$ X-E. angesetzt werden, der Wert für Re $L\beta_{17}$ wegen der äußerst geringen Intensität der Linie mit ± 1 X-E. Diese Linie war nur mit der Schublehre auszumessen.

In Tabelle 2 sind der besseren Übersicht halber die λ- und ν/R-Werte aller L-Linien des Rheniums zusammengefaßt. Re $L\gamma_2$, γ_3, γ_6 sind in dieser Tabelle um 0,1 X-E. höher angegeben als in der früheren Arbeit des Verfassers, da nach den neueren Messungen von Leide die Wellenlänge der Bezugslinie As $K\beta_1$ für diese Linien 1055,18 statt 1055,11 X-E. ist. Auch sind in der Tabelle die Mittelwerte eingesetzt, wenn sich bei den einzelnen Messungen verschiedene Werte ergeben hatten. Zum Vergleich mögen die im Siegbahnschen Institut von J. Wennerlöf* ausgeführten Präzisionsmessungen dienen:

	λ in X-E.	ν/R
Re $L\alpha_1$	1429,88	637,31
β_1	1236,04	737,25
β_2	1204,08	756,81

2. Ausmessung der L-Absorptionskanten. Für die Aufnahme der Kanten war es zweckmäßig, ein Element als Antikathode zu verwenden, dessen Linien mit den L-Absorptionskanten des Rheniums nicht koinzidierten, aber doch gut ausgemessene Linien in nächster Umgebung der Kanten aufweisen, damit sie als Bezugslinien dienen konnten. Es wurde daher Wolfram gewählt. Zwischen dem Aluminiumfenster des Röntgenrohres und dem Spektrographenspalt war das Re-Filter angebracht, das aus einer Mischung von Re-Pulver und Kohle bestand. Dieses Gemisch war zwischen zwei Celluloidfolien gepreßt, so daß auf den Quadratzentimeter absorbierende Fläche etwa 18 mg Re kamen. Die so gewonnene Aufnahme zeigt Fig. 1.

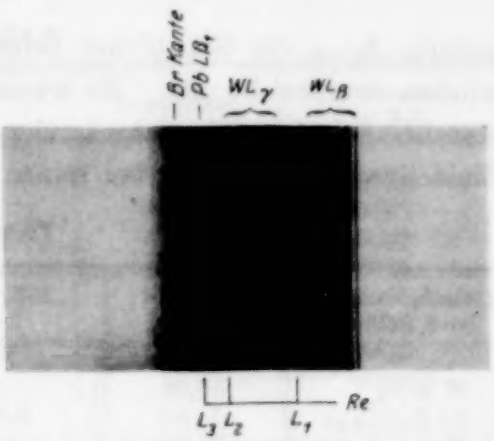


Fig. 1.

Da sich aber erfahrungsgemäß die Kanten mit einem Komparator nur sehr ungenau ausmessen lassen, wurde dieses Spektrogramm mit Hilfe

* J. Wennerlöf, ZS. f. Phys. **47**, 422, 1928.

eines Zeissschen Mikrophotometers, um Faktor 6 vergrößert, ausphotometriert. Der Photometerspalt war dabei 0,03 mm breit und 4 mm hoch. Das Photogramm ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Nun ließen sich die Kanten leicht mit Schublehre und Lupe ausmessen. Die Schublehre gestattete auf 0,02 mm genau abzulesen. Sie war für die Ausmessung dieses Photogramms etwas umgeändert worden. Der bewegliche Arm der Schublehre war so weit verlängert, daß er etwa noch 8 cm über den festen Arm hinausragte. Am Ende dieses Verlängerungsstückes war eine kleine, mit einem sehr feinen Strich versehene Glasplatte angekittet, die nur wenige Zehntel Millimeter über dem am

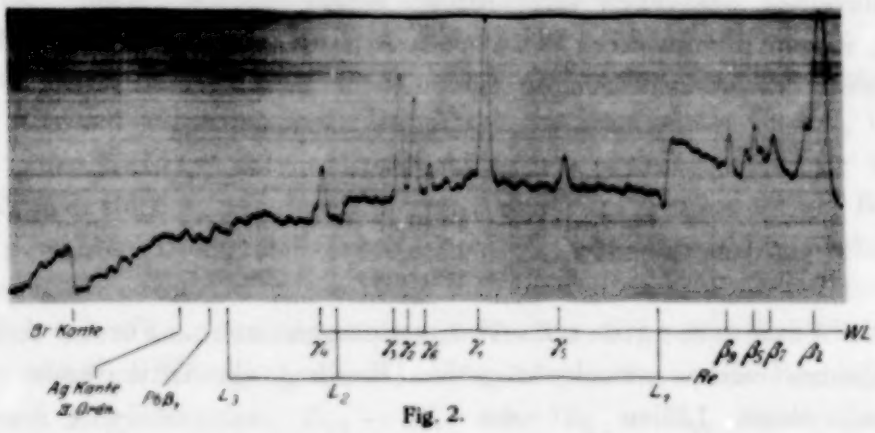


Fig. 2.

anderen Arme der Schublehre befestigten Photogramm hin und her geschoben werden konnte. Es wurde stets auf den Punkt der Kante eingestellt, bei dem die Schwärzung anzusteigen beginnt; diese Art der Einstellung hat Lindh* bei seinen Messungen für die genaueste gehalten,

Tabelle 3.

Linienbezeichnung nach Siegbahn	Mittelwert mm	X-E./mm $1/D$	Bezugslinie	Wellenlänge** in X-E.
W $L\beta_5$	56,26			1212,5
Re $L_1(L_{22})$	44,51	3,30	W $L\beta_5$	**1173,8**
W $L\gamma_1$	21,01			1096,3
W $L\gamma_3$	26,78			1059,87
Re $L_2(L_{21})$	19,13	3,38	W $L\gamma_4$	**1034,0**
W $L\gamma_4$	16,71			1025,8
W $L\gamma_4$	48,84			1025,8
Re $L_3(L_{11})$	36,90	3,39	Pb $L\beta_1$	**987,1**
Pb $L\beta_1$	35,06			980,83
Br K-Abs.-Kante	17,07			918,09

* A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.

** Die λ-Werte der Wolframlinien sind der Arbeit von E. Friman, ZS. f. Phys. **39**, 813, 1927 entnommen.

im Gegensatz zu Coster*, der auf den Punkt der größten Schwärzung eingestellt und dann diesen Wert um die halbe Spaltbreite korrigiert hat. Die bei der Ausmessung des Photogramms erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 3 enthalten.

Setzt man den Ablesefehler bei der Ausmessung der Kanten mit 0,1 mm an, so ergibt sich daraus bei einer Dispersion von 3,2 X-E./mm eine Genauigkeit von $\pm$ 0,3 X-E.

3. *M*-Serie. Für die Aufnahme der *M*-Serie des Rheniums hat die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Dr. W. Noddack einen Vakuumspektrographen nach Siegbahn für Relativmessungen zur Verfügung gestellt. Der Abstand Spalt–Platte betrug bei diesem Modell 25 cm, die Spaltbreite war etwa 0,08 mm. Die Spaltfläche eines guten Gipskristalls bildete die Reflexionsebene für die Strahlung. Die Spannung am Röntgenrohr betrug während der vierstündigen Belastung 6 kV_{eff}, der Röhrenstrom etwa 10 mA. Das aufgenommene Re-Präparat enthielt geringe Beimengungen von Molybdän und Schwefel. Um bei der Ausmessung noch einige Bezugslinien zu haben, wurde der Re-Aufnahme noch eine kurze Aufnahme eines Antimonpräparats überlagert, so daß auch die *L*-Linien dieses Elements in II. Ordnung als Bezugslinien zur Verfügung standen. Die Auswertung dieser Aufnahme gibt Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4.

Linienbezeichnung nach Siegbahn	Mittelwert mm	X-E./mm $1/D$	Bezugslinie	Wellenlänge in X-E.
W $M\beta$	52,219			6733
Re $M\alpha_1$	51,728		W $M\beta$	**6708**
Re $M\alpha'$	51,424	51,96	W $M\beta$	**6692**
Re $M\beta$	47,557		W $M\beta$	**6491**
Sb $L\beta_1$ II. Ordn.	46,516			6436,7
Sb $L\beta_2$ II. Ordn.	39,220			6033,2
Re $M\gamma$	36,36	56,09	Mo $L\alpha_1$	**5873**
Mo $L\alpha_1$	27,829			5394,3

Der durchschnittliche Fehler beträgt bei diesen Messungen $\pm$ 1,0 X-E., bei der Re $M\gamma$- und Re $M\alpha'$-Linie dürfte er wegen der Breite und Verwaschenheit dieser Linien etwas größer sein.

4. Berechnung des Energieniveaus. Auf Grund der Messungen in der *L*- und *M*-Serie des Rheniums ist es jetzt möglich, die entsprechenden Energieniveaus zu berechnen. In Tabelle 5 sind die Termwerte in Einheiten der Rydbergfrequenz zusammengestellt.

* D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

Die in dieser Tabelle angegebenen Terme stellen teilweise Mittelwerte dar, sofern für ein und dasselbe Niveau verschiedene Werte gefunden wurden. Der Term $O_{32} = 0{,}4$ ist aus der Beziehung $L_{21} \leftarrow O_{32} = \gamma_6$ berechnet. Es ergibt sich aber für $O_{32} = 3{,}0$, wenn

Tabelle 5.

Bezeichnung nach		ν/R	Bezeichnung nach		ν/R	Bezeichnung nach		ν/R	Bezeichnung nach		ν/R
Sommerfeld	Siegbahn		Sommerfeld	Siegbahn		Sommerfeld	Siegbahn		Sommerfeld	Siegbahn	
L_{11}	L_3	923,2	M_{11}	M_5	216,3	N_{11}	N_7	46,1	O_{11}	O_5	6,0
L_{21}	L_2	881,3	M_{21}	M_4	197,8	N_{21}	N_6	38,4	O_{22}	O_3	3,6
L_{22}	L_1	776,2	M_{22}	M_3	174,8	N_{22}	N_5	32,9	O_{32}	O_2	0,4
			M_{32}	M_2	143,8	N_{32}	N_4	20,5	O_{33}	O_1	0,4
			M_{33}	M_1	138,8	N_{33}	N_3	19,2			
						N_{45}	N_2	3,2			
						N_{44}	N_1	3,0			

man diesen Term aus der Kombination $L_{22} \leftarrow O_{32} = \beta_{16}$ errechnet, ein Wert, der bestimmt zu hoch ist. Andererseits ist es kaum möglich, daß die Werte von β_{16} und L_{22} so ungenau gemessen worden sind. Es liegt vielmehr der Schluß nahe, daß die Linie β_{16} einem anderen Übergang entspricht, vielleicht dem Übergang $L_{22} \leftarrow N_{44}$, allerdings im Widerspruch mit dem Auswahlprinzip.

Über die Lichtzerstreuung in Kristallen.

Von **Gr. Landsberg** und **L. Mandelstam** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1928.)

Bei der spektralen Untersuchung der Lichtzerstreuung im Quarz und Kalkspat wurde folgende Erscheinung beobachtet. Jede Grundlinie des einfallenden Lichtes (Quecksilberlampe) ist von mehreren Trabanten begleitet. Man findet sowohl nach Rot verschobene wie symmetrisch dazu gelegene nach Violett verschobene Trabanten. Die Gesamtheit aller Trabanten läßt sich in Systeme anordnen. In jedem System ist die Differenz $\Delta\nu_i$ der Frequenzen des Trabanten und der entsprechenden Grundlinie konstant für alle Grundlinien. Diese Tatsache wird dahin gedeutet, daß $\Delta\nu_i$ eines jeden Systems einer Eigenfrequenz ν_i des Kristalls entspricht. Bis jetzt sind für den Quarz fünf solche Trabantensysteme und für den Kalkspat zwei festgestellt worden. Für die entsprechenden Wellenlängen findet man dann:

für den Quarz . . . $\lambda_1 = 21{,}5\,\mu$; $\lambda_2 = 48\,\mu$; $\lambda_3 = 81\,\mu$; $\lambda_4 = 13{,}5\,\mu$; $\lambda_5 = 9\,\mu$,

für den Kalkspat . $\lambda_1 = 9{,}1\,\mu$; $\lambda_2 = 34\,\mu$.

Der Zusammenhang der so gefundenen Eigenfrequenzen mit den infraroten Frequenzen des Kristalls wird diskutiert. Es ist weiter gefunden worden, daß die Intensität der violetten Trabanten, relativ zu den roten, mit steigender Temperatur zunimmt.

In einer Note in den „Naturwissenschaften“ * haben wir kurz über eine neue Erscheinung berichtet, welche bei der Lichtzerstreuung in Kristallen auftritt.

Diese Erscheinung besteht im folgenden: jeder Spektrallinie des einfallenden Lichtes entspricht im zerstreuten Licht nicht nur eine Linie von derselben Frequenz — diese wollen wir als Grundlinie bezeichnen —, sondern noch eine Anzahl Trabanten. Diese Trabanten stehen — was ihre Wellenlängen und Intensität betrifft — in bestimmten gesetzmäßigen Beziehungen zu den Grundlinien.

Die Erscheinung ist von uns zuerst bei Quarz beobachtet worden. Inzwischen haben wir die Beobachtungen auf Kalkspat ausgedehnt und auch die Erscheinung im Quarz ausführlicher untersucht.

Im folgenden Aufsatz wollen wir die benutzte Anordnung näher beschreiben und über die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate berichten. In den letzten Paragraphen knüpfen wir daran einige Überlegungen über die theoretische Deutung der Erscheinung.

§ 1. Die gesamte Anordnung ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Als Lichtquelle diente eine 110voltige Heraeussche Quecksilberlampe, die mit 70 Volt Klemmspannung und 3 Amp. brannte. Die beiden Linsen L_1

* Naturwissenschaften, Juli 1928.

($d = 80$ mm, $f = 450$ mm) und L_2 ($d = 50$ mm, $f = 250$ mm) entwarfen ein scharfes Bild von der intensiv beleuchteten, rechteckigen Öffnung AB ($a = 20$ mm, $b = 4$ mm) an der Stelle, wo sich das Kristallstück befindet. Durch das Hilfsdiaphragma D_1 wurde eine scharfe Begrenzung des schwach konvergenten Lichtbündels erzielt.

Im Kristall beträgt die Höhe des Bündelquerschnittes ungefähr 3 mm, seine Breite (in horizontaler Richtung) 15 mm.

Die richtige Einstellung der Linsen sowie der ganzen Anordnung kann bequem ausgeführt werden, indem man an Stelle des Kristalls zunächst einen Uranglaswürfel bringt, in welchem das Lichtbündel recht intensiv leuchtet.

Das Kristallstück befindet sich in einer lichtdichten Kammer G. Die Ansatzröhren R_1 und R_2 bilden den dunkeln Hintergrund und lassen

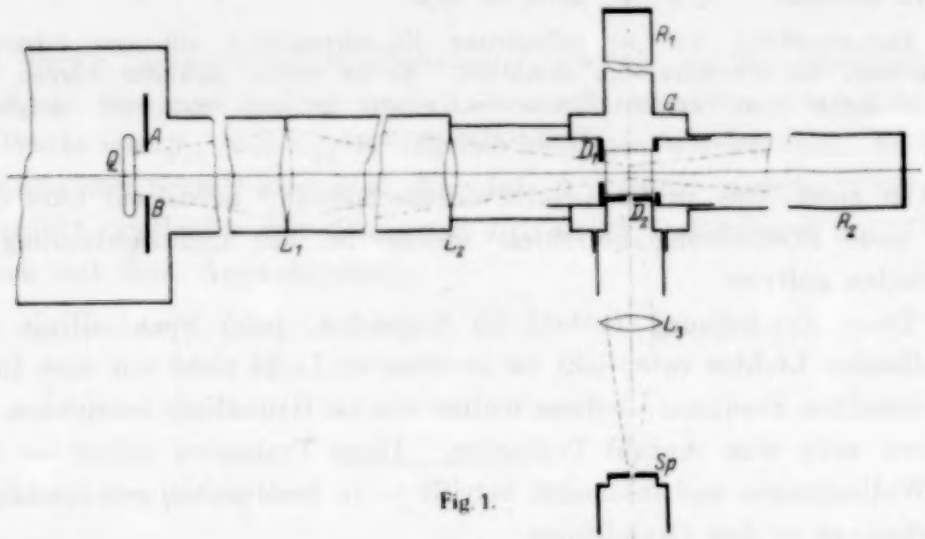


Fig. 1.

kein fremdes Licht in die Beobachtungsrichtung gelangen. Alle üblichen Maßregeln (Schwärzung bzw. Bekleidung der Wände mit schwarzem Samt usw.) zur Vermeidung störender Reflexe, wurden natürlich eingehalten.

Das vom Kristall zerstreute Licht fällt auf den Spalt eines Quarzspektrographen. Uns stand der Spektrograph von Fuess, Modell B, Lichtstärke 1:5, zur Verfügung. Das kleine Diaphragma D_2 schützte den Spalt vor den eventuell noch vorhandenen Reflexen in der Kammer sowie an den Kristallflächen. Bei den ersten Aufnahmen befand sich der Spalt in unmittelbarer Nähe vom Kristall. Nachher haben wir den Spalt mittels einer lichtstarken Quarzlinse L_3 beleuchtet, welche ein scharfes Bild von D_2 auf den Spalt entwarf. Man gewinnt dadurch ziemlich viel

an Lichtstärke und bekommt gleichzeitig die Möglichkeit bequem das Licht zu untersuchen, welches nach verschiedenen Richtungen gestreut wird.

Wir erhielten die besten Aufnahmen mit Ilford Platten (Iso-Zenith und Monarch). Entwickelt wurde mit Hydrochinon, 6 Min. lang bei 19°, bei vollständiger Dunkelheit. Bei jeder Aufnahme des Spektrums des zerstreuten Lichtes wurde meistens auf derselben Platte ein Vergleichsspektrum aufgenommen, das man etwa durch Reflexion am schwarzen Samt oder an Kreide erhielt.

§ 2. Schon die ersten Spektralaufnahmen des vom Quarzkristall zerstreuten Lichtes, die mit einer verhältnismäßig kurzen Expositionszeit (bis zu etwa 15 Std.) gemacht worden sind, zeigten die Erscheinung: neben den Quecksilberlinien traten im zerstreuten Licht neue Linien auf, und zwar war jede intensive Grundlinie von Trabanten begleitet.

Die Tatsache, daß dieselbe Erscheinung sich an einem anderen Quarzkristall genau wiederholte, sowie die nicht zu verkennende Gesetzmäßigkeit in der Verteilung der neuen Linien, machten die Annahme recht unwahrscheinlich, daß es sich hier um eine Vortäuschung neuer Linien durch unerwartete Reflexe handele. Trotzdem hielten wir es für nötig, diese Möglichkeit durch Kontrollversuche zu prüfen. Entscheidend für uns war der folgende Versuch. Die Resonanzlinie 2536,5 Å.-E. läßt sich bekanntlich bequem durch den nichtleuchtenden Quecksilberdampf absorbieren. Zwischen dem zerstreuenden Kristall und dem Spalt des Spektrographen wurde ein elektrisch geheiztes, evakuiertes Quarzgefäß mit Quecksilberdampf eingeschaltet. Durch passende Wahl der Stromstärke in der Lampe Q und durch entsprechende Regulierung der Temperatur des Dampfes kann man erreichen, daß die Linie 2536,5 Å.-E. im Absorptionsgefäß vollständig absorbiert wird. Sie fehlt im Spektrogramm; die zu ihr gehörenden Trabanten bleiben aber jetzt wie zuvor bestehen. Ihnen kommt also tatsächlich eine andere Wellenlänge zu.

Auf den ersten Spektrogrammen erschien jede Quecksilberlinie, insofern sie nur intensiv genug war, von zwei nach der roten Seite hin verschobenen Trabanten begleitet. Die Intensität des weiter abstehenden intensiveren Trabanten betrug im Mittel, ganz roh geschätzt, etwa 30 % der Intensität der Grundlinie.

Es sei erwähnt, daß die Intensitätsverteilung der Grundlinien im Spektrum des zerstreuten Lichtes gegen die Intensitätsverteilung des primären Lichtes stark zugunsten der kurzen Wellenlängen verschoben ist (wenigstens qualitativ dem $1/\lambda^4$-Gesetz entsprechend). Es ließ sich nun sofort erkennen, daß die Differenz der Frequenzen des intensiveren

Trabanten und der entsprechenden Grundlinie über das ganze Spektrum konstant ist, und dieselbe Gesetzmäßigkeit erwies sich als gültig für den zweiten, weniger intensiven Trabanten.

Wurde nun die Expositionszeit größer gewählt, so kamen auf dem Spektrogramm weitere neue Linien zum Vorschein. Auch die relativ weniger intensiven Grundlinien waren jetzt von Trabanten begleitet.

Die letzten Spektrogramme für den Quarz sind bei einer Expositionszeit von ungefähr 100 Stunden mit engem ($^1/_{30}$ mm) Spalt erhalten worden. Sie wiesen 72 neue (d. h. im Quecksilberlicht fehlende) Linien auf, die sich alle ganz zwangslos in fünf Systeme einordnen lassen, derart, daß innerhalb jedes Systems die Frequenzdifferenz des Trabanten und der entsprechenden Grundlinie, dem absoluten Werte nach, konstant ist.

Die Zuordnung wurde wesentlich dadurch erleichtert, daß bei kleinen Expositionszeiten nur zwei intensive Systeme deutlich hervortraten. An diesen wurde das Gesetz, $\Delta\nu_i =$ konstant, leicht erkannt; dies Gesetz wurde nun der Zuordnung der weiteren Linien in Systeme zugrunde gelegt.

Es stellte sich dabei die weitere Tatsache heraus, die uns recht wesentlich zu sein scheint, nämlich daß neben den roten Trabanten auch violette Trabanten im Streulicht vorhanden sind. Sie liegen symmetrisch zu diesen in bezug auf die Grundlinien, sind aber bedeutend weniger intensiv und treten deshalb deutlich hervor nur bei den intensivsten Grundlinien.

Die Ausmessung der Spektrogramme geschah mit einem Hilgerschen Komparator. Zur Berechnung der Wellenlängen diente die Interpolationsformel von Hartmann*

§ 3. Streuung durch Quarz. Es standen uns zwei Quarzkristalle zur Verfügung. Die Dimensionen waren $(25 \times 30 \times 30)\,\text{mm}^3$ und $(20 \times 40 \times 40)\,\text{mm}^3$. Das eine Kristallstück zeigte bei Beleuchtung mit Ultraviolett eine deutliche Phosphoreszenz. Das andere war davon frei.

Die Anzahl der Trabanten im Streulicht, ihre Lage zu den Grundlinien, ihre relative Intensität — die letztere allerdings nur sehr roh geschätzt —, waren in beiden Fällen dieselben. Ein Einfluß der Orientierung der Kristallachse in bezug auf die Richtung des einfallenden Bündels, war ebenfalls nicht zu bemerken.

Die in Fig. 2 wiedergegebene Photographie zeigt ein solches Streulichtspektrum. Selbstverständlich gibt diese Abbildung nicht alle Einzelheiten des Negativs wieder.

---

* J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 57, 1899.

Tabelle 1. Erstes System der Trabanten im Quarz.
Expositionszeit: 93 h.
Die roten Trabanten sind recht intensiv, die violetten bedeutend schwächer.

Rote Trabanten		Grundlinien	Violette Trabanten	
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$
1,37	+ 88,5	4358,3	—	—
1,41	+ 78,5	4046,8	— 73,5	1,37
1,38	+ 62,9	3663,3	— 61,0	1,39
1,41	+ 63,5	3650,2	— 59,2	1,35
1,42	+ 54,1	3341,5	—	—
1,38	+ 45,8	3131,8	— 45,3	1,41
1,40	+ 46,3	3125,6	— 45,6	1,42
1,38	+ 42,4	3023,5	—	—
1,42	+ 42,2	2967,3	— 41,3	1,43
1,41	+ 40,0	2893,6	—	—
1,40	+ 37,0	2803,5	—	—
1,39	+ 35,5	2752,8	—	—
1,41	+ 33,4	2653,7	— 32,2	1,39
1,38	+ 29,7	2536,5	—	—
1,38	+ 29,9	2534,8	—	—
1,38	+ 28,5	2482,0	—	—
$\Delta\nu_m = 1{,}395 \cdot 10^{13}$				$\Delta\nu_m = 1{,}394 \cdot 10^{13}$

Mittelwert: $\nu_1 = (1{,}395 \pm 0{,}005) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_1 = 21{,}5\ \mu$.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 bis 5 zusammengestellt. Die Zahlen lassen erkennen, daß innerhalb jedes Systems die Frequenzdifferenz tatsächlich als konstant zu betrachten ist.

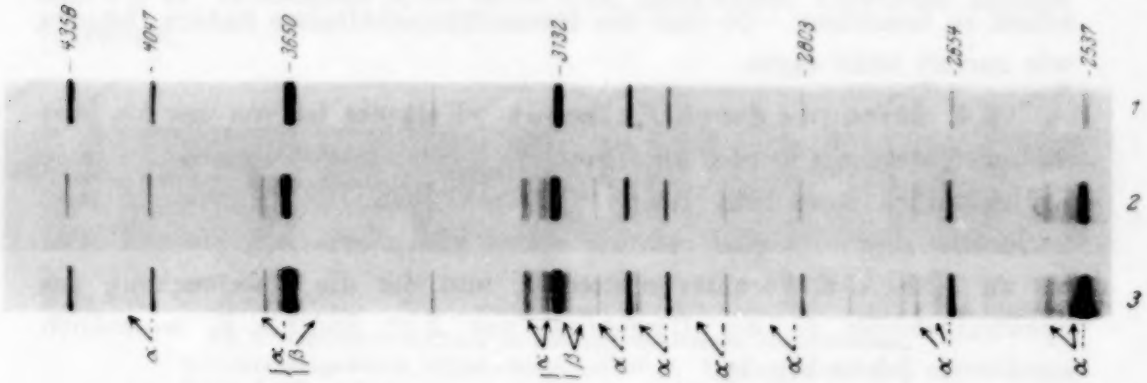


Fig. 2. Lichtstreuspektrum im Quarz (zweifache Vergrößerung).
1. Vergleichsspektrum.
2. Lichtstreuspektrum, aufgenommen bei 20° C } Expositionszeit 105 h.
3. " " " 210° C }
α rote Trabanten; β violette Trabanten.

Die überwiegende Anzahl von Aufnahmen ist für senkrecht gestreutes Licht gemacht worden. Aus Gründen, auf welche hier nicht näher ein-

Tabelle 2. Zweites System der Trabanten im Quarz.
Expositionszeit: 93 h.
Die roten Trabanten sind intensiv, die violetten Trabanten merklich schwächer.

Rote Trabanten		Grundlinien	Violette Trabanten	
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$
0,63	+ 40,2	4358,3	— 36,7	0,59
	*	4046,8	— 33,4	0,60
0,62	+ 28,1	3663,3	— 29,3	0,66
0,65	+ 28,9	3650,2	— 28,8	0,66
0,64	+ 23,8	3341,5	— 21,3	0,58
0,63	+ 20,6	3131,8	— 18,9	0,58
	**	3125,6	— 21,6	0,67
0,63	+ 19,4	3023,5	— 19,2	0,64
0,63	+ 18,5	2967,3	— 17,5	0,60
0,64	+ 17,8	2893,6	—	—
0,63	+ 16,5	2803,5	—	—
0,64	+ 16,1	2752,8	—	—
0,62	+ 14,7	2653,7	—	—
$\Delta\nu_m = 0{,}633 \cdot 10^{13}$				$\Delta\nu_m = 0{,}62 \cdot 10^{13}$

Mittelwert: $\nu_2 = (0{,}63 \pm 0{,}01) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_2 = 48\,\mu$.

gegangen werden soll, hielten wir es für wünschenswert, auch Licht zu untersuchen, welches nach anderen Richtungen zerstreut wird.

Dementsprechend wurde ein Spektrogramm für ungefähr 120° und ein anderes für ungefähr 60° Winkel mit der Richtung des primären Strahles aufgenommen. In der Lage der Trabanten war dabei kein Unterschied zu bemerken. Ob sich die Intensitätsverhältnisse ändern, können wir zurzeit nicht sagen.

§ 4. Streuung durch Kalkspat. Kalkspat ist von uns bis jetzt weniger untersucht worden als Quarz. Das zu unserer Verfügung stehende Kalkspatstück war nicht frei von Einschlüssen und Inhomogenitäten. Außerdem zeigte es eine recht intensive Phosphoreszenz, die sich etwa bis zu 3200 Å.-E. herunter erstreckte, und die die Untersuchung des Spektralgebietes in der Umgebung von $\lambda = 3650$ Å.-E. wesentlich erschwerte (siehe Fig. 3).

Um die Phosphoreszenz abzuschwächen, ließen wir das Beleuchtungsbündel durch Schwarzglas (Heraeus) hindurchgehen, das praktisch nur

* Der entsprechende rote Trabant ist durch die Quecksilberlinie 4078 Å.-E. überdeckt.

** Der entsprechende rote Trabant fällt mit einem Trabanten aus dem dritten System zusammen und kann nicht genau gemessen werden.

Tabelle 3. Drittes System der Trabanten im Quarz.
Expositionszeit: 93 h.

Die roten Trabanten sind ziemlich schwach. Die Intensität der violetten Trabanten ist von derselben Größenordnung. Wegen der störenden Wirkung der Schwärzung, welche von den naheliegenden Grundlinien verursacht ist, sind hier die Messungen viel weniger genau, als in den Tabellen 1 und 2.

Rote Trabanten		Grundlinien	Violette Trabanten	
$\Delta\nu . 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	$\Delta\nu . 10^{-13}$
0,31	+ 19,7	4358,3	— 21,2	0,34
0,36	+ 19,9	4046,8	— 21,4	0,40
0,42	+ 15,5	3341,5	— 12,5	0,34
0,39	+ 12,8	3131,8	— 12,5	0,38
0,38	+ 12,3	3125,6	—	—
0,38	+ 11,7	3023,5	— 12,6	0,42
0,40	+ 11,9	2967,3	— 10,8	0,37
0,38	+ 10,7	2893,6	—	—
0,38	+ 9,86	2803,5	—	—
0,32	+ 7,96	2752,8	—	—
0,30	+ 0,02	2653,7	— 8,87	0,38
$\Delta\nu_m = 0{,}366 . 10^{13}$				$\Delta\nu_m = 0{,}376 . 10^{13}$

Mittelwert: $\nu_3 = (0{,}37 \pm 0{,}01) . 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_3 = 81\,\mu$.

Die Trabanten der hellen Linien 3650 und 3663 Å-E. fehlen in der Tabelle, weil sie von anderen Grundlinien und Trabanten überdeckt werden.

für das Spektralgebiet (3100 bis 3800 Å.-E.) durchlässig ist. Auf dem nunmehr verhältnismäßig schwachen Phosphoreszenzhintergrunde konnte man die zur Grundlinie $\lambda = 3650$ Å.-E. gehörenden Trabanten bequem feststellen.

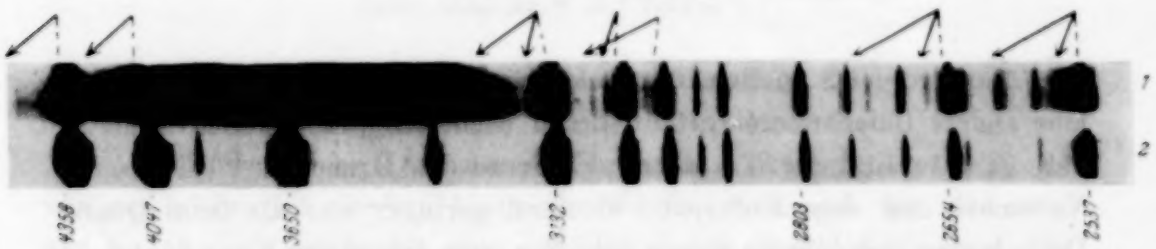


Fig. 3. Lichtstreuspektrum im Kalkspat (zweifache Vergrößerung).
1. Lichtstreuspektrum, aufgenommen bei 20° C. Expositionszeit 46 h.
2. Vergleichsspektrum.

Im ganzen haben wir beim Kalkspat 18 Linien gefunden, die sich in zwei Systeme einordnen ließen.

Zur genaueren Untersuchung eignete sich unser Kalkspatkristall weniger gut. Weitere Versuche denken wir mit einem besseren Kristall auszuführen.

Tabelle 4. Viertes System der Trabanten im Quarz.
Expositionszeit: 93 h.
Die roten Trabanten sind sehr schwach, die violetten nicht zu beobachten.

Rote Trabanten		Grundlinien	Violette Trabanten	
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$
2,06	+ 97,3	3663,3	—	—
2,08	+ 95,0	3650,2	—	—
2,42	+ 81,4	3131,8	—	—
2,36	+ 78,8	3125,6	—	—
$\Delta\nu_m = 2{,}23 \cdot 10^{13}$				

Mittelwert: $\nu_4 = (2{,}2 \pm 0{,}1) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_4 = 13{,}5\ \mu$.

Tabelle 5. Fünftes System der Trabanten im Quarz.
Expositionszeit: 93 h.
Die roten Trabanten sind sehr schwach, die violetten nicht zu beobachten.

Rote Trabanten		Grundlinien	Violette Trabanten	
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$
3,27	+ 150,2	3663,3	—	—
3,45	+ 117,5	3131,8	—	—
3,49	+ 118,2	3125,6	—	—
3,36	+ 81,4	2653,7	—	—
3,34	+ 73,5	2534,8	—	—
$\Delta\nu_m = 3{,}38 \cdot 10^{13}$				

Mittelwert: $\nu_5 = (3{,}4 \pm 0{,}4) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_5 = 9\ \mu$.

Es wird auch vielleicht zweckmäßig sein, bei dieser Untersuchung eine andere linienärmere Lichtquelle zu benutzen. Es sei noch bemerkt, daß die Intensität der Trabanten relativ zu den Grundlinien bei unseren Versuchen mit dem Kalkspat bedeutend geringer war alz beim Quarz. Doch lassen sich hieraus wegen der offenbaren Inhomogenitäten innerhalb des benutzten Kalkspatkristalls keine weiteren Schlüsse ziehen.

Die Messungsergebnisse für den Kalkspat sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt.

Andere Kristalle sind von uns bis jetzt nur wenig untersucht worden. Mit den wenig geeigneten Stücken von Steinsalz und Flußspat, die uns zur Verfügung standen, haben wir bis jetzt keine Resultate erhalten. Zur Untersuchung kleiner Kristallstücke wird man vielleicht

Tabelle 6. Erstes System der Trabanten im Kalkspat.
Expositionszeit: 16 h. Die roten Trabanten sind recht intensiv.

Rote Trabanten		Grundlinien	Rote Trabanten		Grundlinien
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.
3,20	+ 212,8	4358,3	3,31	+ 86,2	2752,8
3,24	+ 184,9	4046,8	3,31	+ 83,1	2699,7
3,31	+ 112,3	3131,8	3,30	+ 79,9	2653,7
3,33	+ 112,6	3125,6	3,25	+ 71,8	2636,5
3,34	+ 101,4	2967,3	3,25	+ 71,8	2631,8
			$\Delta\nu_m$ = 3,284 . 10^{13}		

Mittelwert: $\nu_1 = (3{,}284 \pm 0{,}014) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellenlänge: $\lambda_1 = 9{,}1\ \mu$.
Die Trabanten, welche den hellen Grundlinien 3650 und 3663 Å.-E. entsprechen, konnten wegen der störenden Phosphoreszenz nicht gut genug gemessen werden.

Tabelle 7. Zweites System der Trabanten im Kalkspat.
Expositionszeit: 46 h. Die roten Trabanten sind intensiv.

Rote Trabanten		Grundlinien	Rote Trabanten		Grundlinien
$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.	$\Delta\nu \cdot 10^{-13}$	$\Delta\lambda$ in Å.-E.	λ in Å.-E.
0,84	+ 53,8	4358,3	0,88	+ 24,9	2893,6
0,88	+ 29,1	3131,8	0,85	+ 22,7	2803,5
0,92	+ 30,2	3125,6	0,90	+ 23,0	2752,8
0,85	+ 26,1	3023,5	0,86	+ 21,2	2699,7
			$\Delta\nu_m$ = 0,872 . 10^{13}		

Mittelwert: $\Delta\nu_2 = (0{,}87 \pm 0{,}01) \cdot 10^{13}$.
Entsprechende Wellänge: $\lambda_2 = 34\ \mu$.
Siehe Anmerkung zur Tabelle 6.

am besten so verfahren, daß man sie in eine Flüssigkeit bringt, die nahezu denselben Brechungsexponent hat, wie der Kristall.

Das Auftreten der Trabanten bei der Lichtzerstreuung im Quarz, ist von uns beobachtet worden, bevor die Veröffentlichungen von Raman und Krishnan* erschienen sind, welche eine Wellenlängenänderung in dem von einigen Dämpfen und Flüssigkeiten gestreuten Lichte beschrieben haben. Es ist höchst wahrscheinlich, besonders nach Beobachtungen, die Cabannes und Daure** neulich mitgeteilt haben, daß es sich in beiden Fällen prinzipiell um dieselbe Erscheinung handelt.

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature, 31. März, 21. April, 5. Mai 1928; C. V. Raman, Ind. Journ. Phys. **3**, 1—12, 1928.
** J. Cabannes und P. Daure, C. R. **183**, Nr. 23, 1928.

§ 5. Was nun die Deutung der Erscheinung betrifft, so wollen wir uns hier nur auf einige allgemeine Überlegungen beschränken. Wir denken später nochmals darauf zurückkommen.

Aus den Tabellen geht unzweideutig hervor, daß jedes System der Trabanten durch eine konstante Frequenzdifferenz gegenüber den entsprechenden Grundlinien charakterisiert ist.

In der Lichtquantensprache, die hier recht bequem ist, bedeutet das bekanntlich folgendes. Ist $h\nu$ die Energie des einfallenden Quantes, $h\nu'$ des gestreuten, so ist $h\nu - h\nu'$ die an den Kristall abgegebene Energie. Da nun diese Größe innerhalb eines Systems einen konstanten Wert hat, so wird man annehmen können, daß es sich um Erregung einer Eigenschwingung ν_i im Kristall handelt, von der Frequenz

$$\nu_i = \nu - \nu'. \tag{I}$$

Gibt dagegen die Eigenschwingung ein Quant (an das einfallende Licht) ab, so erhält man einen violetten Trabanten und die Beziehung (I) kehrt sich um. Es ist dann $\nu' - \nu = \nu_i$. Man bekommt also für die Gesamtheit der Trabanten die Beziehung $\nu' = \nu \pm \nu_i$. Dies ist übrigens die Überlegung, welche Smekal* in bezug auf die Lichtzerstreuung durch einzelne Moleküle vor mehreren Jahren aufgestellt hat.

Bekanntlich führt die Theorie von Kramers und Heisenberg** zu derselben Frequenzrelation.

In unserem Falle wird es sich vermutlich zum Teil um Eigenschwingungen von Atomkomplexen handeln, zum Teil aber sind es vielleicht Gitterschwingungen.

Wie oben gesagt, liegen die nach der violetten Seite verschobenen Trabanten symmetrisch zu den entsprechenden roten in bezug auf die Grundlinie. Ihre Intensität ist aber bedeutend schwächer; sie konnten deswegen nur an den intensiveren Grundlinien beobachtet werden. Es ist aber zu vermuten, daß ihr Auftreten eine allgemeine Erscheinung ist.

Aus dem in den Tabellen 1 bis 5 erhaltenen Zahlenmaterial entnimmt man für die Wellenlänge der Eigenschwingungen im Quarz folgende Werte:

$$\lambda_1 = 21{,}5\,\mu; \quad \lambda_2 = 48\,\mu; \quad \lambda_3 = 81\,\mu; \quad \lambda_4 = 13{,}5; \quad \lambda_5 = 9\,\mu.$$

Die Werte von λ_1, λ_4, λ_5 stimmen nahe überein mit den Werten, die nach der Reststrahlenmethode erhalten worden sind.

---

* A. Smekal, Naturw. **11**, 873, 1923.

** H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; M. Born, Probleme der Atomdynamik, S. 82. Berlin 1926.

In der Tat liegen die Reflexionsmaxima im Quarz bekanntlich bei

$$\lambda = 20{,}7\,\mu; \quad \lambda = 8{,}7\,\mu; \quad \lambda = 12{,}8\,\mu.$$

Es ist dabei zu bedenken, daß, wie Försterling* gezeigt hat, die Reflexionsmaxima gegenüber den Eigenschwingungen nach kleineren Wellenlängen verschoben erscheinen. Die Theorie von Försterling bezieht sich auf den einfachen Fall eines einzigen Absorptionsstreifens. Im Quarz liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Ganz grob läßt sich die Verschiebung bei $\lambda = 20{,}7\,\mu$ auf einige Prozente schätzen.

Was die übrigbleibenden beiden Werte λ_2 und λ_3 betrifft, so weisen die Kurven von Rubens und Liebisch** keine Maxima an den entsprechenden Stellen auf. Es ist aber zu bemerken, daß die Kurve für die beiden Gebiete $\lambda = 35\,\mu$ bis $\lambda = 56\,\mu$ und $\lambda = 74\,\mu$ bis $\lambda = 110\,\mu$ keine wirklich gemessenen Punkte enthält, sondern interpoliert wurde. Es wäre wünschenswert, diese Gebiete näher zu untersuchen. Was den Kalkspat betrifft, so zeigen für ihn die Tabellen 6 und 7 zwei Eigenschwingungen an, welche den Werten

$$\lambda_1 = 9{,}1\,\mu \text{ und } \lambda_1 = 34\,\mu$$

entsprechen. Im ultraroten Spektrum des Kalkspates sind mehrere Reflexionsmaxima bekannt***. Unter ihnen kann man leicht diejenigen finden, die sich den von uns gefundenen ziemlich eng anschließen.

Es ist das Reflexionsmaximum bei $\lambda = 8{,}80\,\mu$, beobachtet von Matossi*** und die Linie $\lambda = 30\,\mu$, die noch von Liebisch und Rubens**** gemessen wurde.

Die Frage, ob auch für viele andere zum Teil recht ausgeprägte Maxima, die für den Kalkspat charakteristisch sind, entsprechende Trabantensysteme im Streulicht vorhanden sind, kann nur durch weitere ausführliche Untersuchungen entschieden werden. Es wäre von großem Interesse, auch andere die CO_3-Gruppe enthaltende Kristalle (z. B. Aragonit, Dolomit und dergleichen) zu untersuchen.

§ 6. Für die theoretische Deutung der ganzen Erscheinung scheint uns die Intensitätsfrage von großer Bedeutung zu sein. Diesbezügliche quantitative Versuche sind im Gange. Vorläufig können wir nur über einige qualitative Resultate berichten. Es hat sich gezeigt, daß die Intensität der roten Trabanten relativ zu den entsprechenden Grund-

* K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920.
** Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1921, S. 216.
*** F. Matossi, ZS. f. Phys. **48**, 616, 1928.
**** Th. Liebisch und H. Rubens, Berl. Akad. Ber. 1919, S. 198.

linien mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. Ganz roh geschätzt beträgt die Intensität der stärksten Trabanten im Quarz ungefähr 50 % der Intensität der Grundlinie für $\lambda = 2536{,}5$ Å-E. und ungefähr 20 % für $\lambda = 4358{,}3$ Å-E.

Weiter konnten wir feststellen, daß die Intensität der violetten Trabanten für den kleinsten Wert ν_i (Frequenz der Eigenschwingungen des Kristalls) zwar kleiner, aber von derselben Größenordnung wie die des entsprechenden roten ist und daß das Verhältnis dieser Intensitäten mit wachsenden ν_i merklich abnimmt. Bedenkt man, daß für die in Betracht kommenden infraroten Frequenzen $h\nu_i$ von derselben Ordnung ist wie kT, so wird diese Tatsache erklärlich. Man wird außerdem durch einfache Überlegungen zu dem wahrscheinlichen Schluß geführt, daß die Intensität der violetten Trabanten stark mit der Temperatur zunehmen muß, die der roten dagegen nicht. Um diese Schlußfolgerung zu prüfen, wurde eine Aufnahme (Expositionszeit 96 Std.) bei der Temperatur von 220° C gemacht. Um eine Intensitätsschätzung zu ermöglichen, sind auf denselben Platten Intensitätsmarken angebracht worden. Die erhaltenen Resultate lassen folgende Deutung zu. Die Intensität der Grundlinien wächst linear mit der absoluten Temperatur, wie es nach der klassischen Theorie der Fall sein muß*. Die Intensität der roten Trabanten wächst dagegen nicht, was übrigens darauf hindeutet, daß es sich hier um inkohärente Strahlung handelt. Die Intensität der violetten Trabanten — und das sei hier besonders hervorgehoben — wächst mit der Temperatur bedeutend stärker, als die Intensität der Grundlinien, wie eben theoretisch zu vermuten war. Ausführlicher denken wir auf die hier nur kurz berührten Fragen später zurückzukommen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die oben beschriebene Erscheinung für die Erforschung der Atomkräfte in Kristallen vielleicht gute Dienste zu leisten imstande sein wird.

Wir möchten es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle Herrn M. Leontowitsch, für seine große Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Moskau, Institut f. theor. Phys. der I. Staatsuniversität, 9. Juli 1928.

* G. Landsberg, ZS. f. Phys. **45**, 442, 1927

Das Ramansche Phänomen an Xylol.

Von **C. E. Bleeker** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Einige organische Flüssigkeiten werden mit Hg-Licht bestrahlt und das sekundäre Spektrum photographiert. Die Wellenlängen und Intensitäten der neuen Linien, welche bei Zerstreuung am Xylol auftreten, sind gemessen und der mögliche Zusammenhang mit bestimmten Hg-Linien sowie ein Vergleich mit den ultraroten Absorptionsbanden angegeben.

Raman* hat gezeigt, daß bei der Bestrahlung von Flüssigkeiten mit Quecksilberlicht im Spektrum des zerstreuten Lichtes außer den ursprünglichen Hg-Linien auch neue Linien und ein kontinuierliches Spektrum auftreten. Die neuen Linien erklären sich aus der Annahme, daß die Energie der einfallenden Strahlung von den Molekülen der Flüssigkeit teilweise absorbiert und teilweise als Licht von größerer Wellenlänge zerstreut wird nach der Art der von A. Smekal** zuerst angegebenen Streuungsprozesse.

Weil diese Experimente sehr interessant erschienen, andererseits noch keine Wellenlängenmessungen vorlagen, hat Prof. Ornstein mir empfohlen, das Phänomen zu reproduzieren.

Das an verschiedenen Flüssigkeiten zerstreute Licht wurde mit Hilfe eines lichtstarken Spektrographen von kleiner Dispersion photographiert. Die Flüssigkeit wurde in eine Küvette gebracht, welche letztere an der Innenseite matt geschwärzt war, außer an den Öffnungen für das einfallende und zerstreute Licht. Das Licht der Quecksilberlampe wurde mit Hilfe eines Kondensors in der Mitte des Glastroges konzentriert. Die Expositionszeit war ungefähr sechzehn Stunden. Bei der Aufnahme mit Wasser als zerstreuendem Medium war deutlich eine verwaschene Bande sichtbar, deren mittlere Wellenlänge 417 mμ betrug.

Auf Anregung von Prof. R. W. Wood wurde das Experiment etwas geändert. Die Flüssigkeit wurde in ein Glasrohr gebracht, welches an einem Ende dünn ausgeblasen war. Die Hg-Lampe wurde dicht neben dieses Rohr gestellt, so daß letzteres über die ganze Länge bestrahlt wurde (Fig. 1). Der Spektrograph steht nahe am ausgeblasenen Ende. So genügt jetzt eine Belichtungszeit von einer halben Stunde. Die

* C. V. Raman, A New Radiation, Ind. Journ. Phys. **2**, Nr. 3, 1, 1928; Nature **121**, 619 u. 711, 1928.

** A. Smekal, Naturw. **11**, 373, 1923. Siehe auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

Länge des Spektrums auf der Platte ist zwischen den beiden Heliumlinien 7066 und 3889 Å 5 cm. Von einigen organischen Flüssigkeiten wurden deutliche Aufnahmen gemacht. Die Spektren dieser Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff) wurden auch auf einer panchromatischen Platte photographiert, worauf gleichzeitig mittels eines He-Spektrums von bekannter Energieverteilung und mit geeichten Abschwächern Schwärzungsmarken angebracht wurden. Außer den Wellenlängen konnten also auch die Intensitäten der neuen Linien im Verhältnis zu den He-Linien bestimmt werden. Die Intensität der zerstreuten Hg-Linien war viel zu groß, um das Verhältnis zu den neuen Linien leicht messen zu können, obwohl es prinzipiell ganz gut möglich ist. Das kontinuierliche Spektrum, welches den sehr schwachen Linien überlagert ist, und das große Korn der benutzten Platte machen die Intensitätsmessung weniger genau.

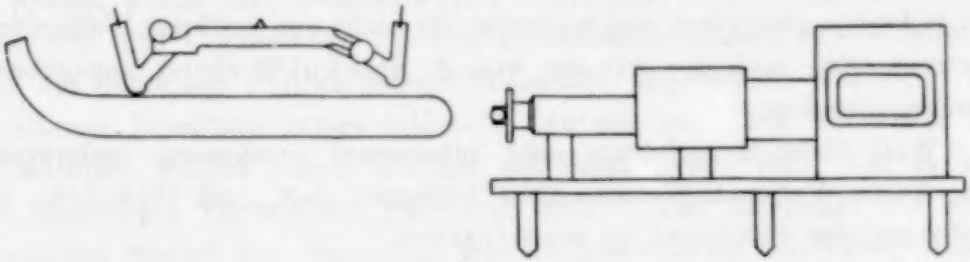


Fig. 1.

Inzwischen erschien eine neue Publikation von Herrn Raman* mit Abbildungen von Spektren an verschiedenen Flüssigkeiten, u. a. Benzol, Toluol und Wasser, und genaue Wellenlängenmessungen an Benzol. Deshalb gebe ich hier nur die Messungen an Xylol wieder.

Das von mir benutzte Xylol war das übliche Handelsprodukt, das jedoch zweimal destilliert wurde. Es ist nicht bekannt, in welchem Verhältnis die drei Isomeren und ob vielleicht einige Verunreinigungen vorhanden sind.

Jedoch schien es nicht überflüssig, die Ergebnisse dieser Messungen mitzuteilen, weil die neuen Linien mit ziemlicher Gesetzmäßigkeit erscheinen und hier gewissermaßen etwas über die Ultrarotabsorptionen vorauszusagen ist, wie auch Raman behauptet.

Die meisten der neuen Linien sind breit und verwaschen und werden vielleicht als Linienkomplexe erscheinen, falls sie mit einem Apparat von größerer Dispersion aufgenommen werden. Verschiedene Linien koin-

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, A New Class of Spectra due to Secondary Radiation. Part. I. Ind. Journ. Phys. 2, 399, Nr. 4, 1928.

Tabelle 1.

Anregende Hg-Linie	Intensität	Frequenz im Vakuum in cm^{-1}	Wellenlängen der neuen Linien	Intensität	Frequenz im Vakuum in cm^{-1}	Frequenzdifferenz	
$\lambda = 3650$ Å	100	27 388	4086 Å	6	24 467	2921	Fällt, wenn anwesend, auf Hg-Linie $\lambda = 4109$ Å.
			—	—	—	3060	
3655	20	27 353	4093	2,5	24 425	2928	
			4115	3,5	24 295	3058	
3663	10	27 292	4102	1	24 371	2921	
			4124	2,3	24 242	3050	
4047	66	24 705	(4052)	(0)	24 672	33	
			(4058)	(0)	24 636	69	
			4137	2,5	24 165	540	Sehr breit.
			4170	6,8	23 974	731	
			4188	3,2	23 871	834	Sehr breit.
			4218	7,8	23 701	1004	
			(4227)	(0)	23 651	1054	
			(4236)	(0)	23 600	1105	
			4262	2,8	23 457	1248	Tritt auch auf, an $\lambda = 4109$ zugeordnet.
			4286	4,1	23 325	1380	
			4299	1,7	23 254	1451	
			4316	1	23 163	1542	
			4329	(3)	23 094	1611	
			4403	2,7	22 705	2000	
			4589	5,6	21 785	2920	
			4618	?*	21 648	3057	Fällt auf $\lambda = 4614$.
4078	30	24 516	4253	2,8	23 506	1010	
4109	2	24 335	4286	?	23 325	1010	Ist auch $\lambda = 4047$ zugeordnet.
4358	66	22 938	(4373)	(0)	22 861	77	
			4463	3,3	22 400	538	Sehr breit.
			4502	6,7	22 206	732	
			4524	2,6	22 098	840	Sehr breit.
			4560	7,8	21 924	1014	
			(4570)	?	21 876	1062	
			4580	2	21 828	1110	
			4614	?	21 667	1271	Fällt auf $\lambda = 4618$.
			4638	4,5	21 555	1383	
			(4658)	(0)	21 462	1476	
			(4674)	(0)	21 389	1549	
			4689	4,0	21 321	1617	
			4995	(6)	20 014	2924	
			5028	?	19 883	3057	Fällt auf Hg-Linie $\lambda = 5026$.
4347	8	22 995	4982	?	20 067	2928	
			(5015)	?	19 935	3060	Fällt auf Hg-Linie
5461	100	18 307	5489	?	18 213	94	Fällt, wenn anwesend, zwischen $\lambda = 5791$ und $\lambda = 5770$.
			—	—	—	1010	
			5993	?	16 682	1625	
			6496	?	15 390	2917	
			6557	?	15 247	3060	
5770	20	17 328	(5795)	?	17 251	77	
5791	30	17 264	(5824)	?	17 177	87	

* Von den mit ? bezeichneten Linien konnte die Intensität nicht gut gemessen werden, weil die Anwesenheit sehr vieler Hg-Linien hier stark störte.

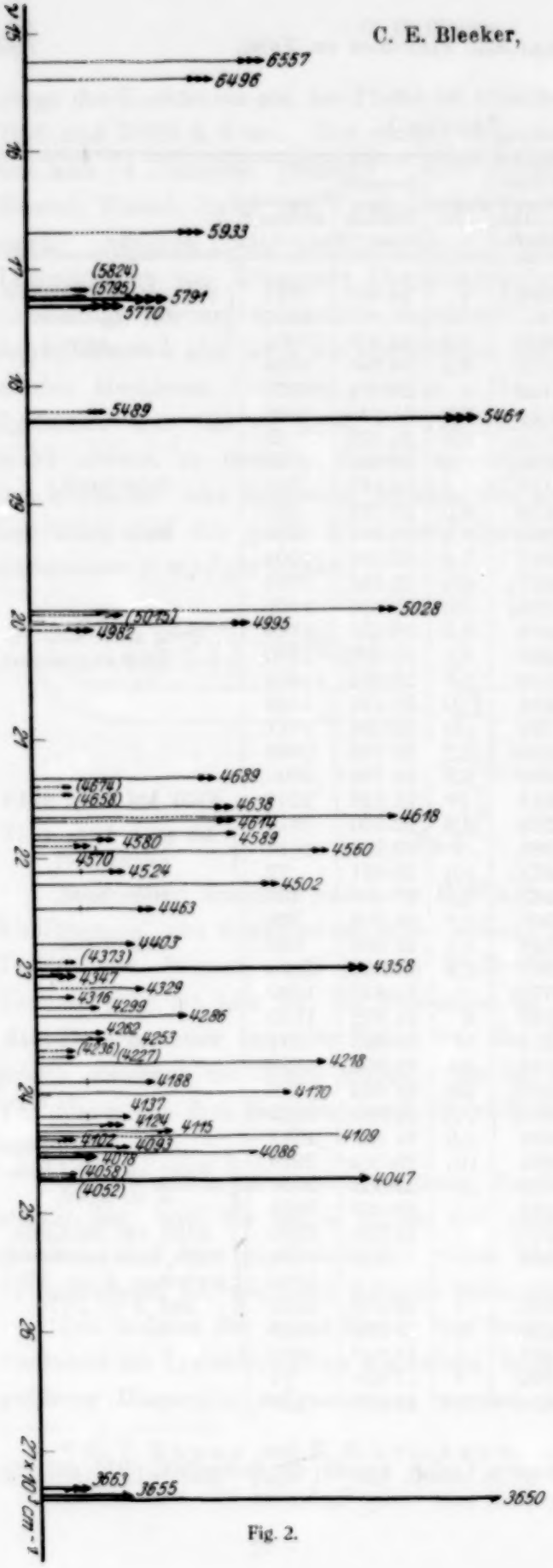


Fig. 2.

zidierten mit Hg-Linien und konnten deshalb nicht gemessen werden. Die Intensitäten sind der Einfachheit halber aus den Maximalschwärzungen ermittelt, weil die Meßgenauigkeit zur Analyse der Linien nicht ausreicht. In der Tabelle 1 sind angegeben die Wellenlängen der gemessenen Linien, die Frequenzen und Intensitäten, wie die zugehörigen Hg-Linien. Das Intensitätsverhältnis der Hg-Linien untereinander ist aus früheren Messungen im hiesigen Institut an einer Lampe vom gleichen Typus abgeschätzt. Das Intensitätsverhältnis dieser Linien zu den neuen Linien ist ganz willkürlich. In Fig. 2 ist dies nochmals gezeichnet. Die Hg-Linien sind stark gezeichnet. Jede von diesen ist mit einem bestimmten Zeichen angegeben, und ebenso die dazugehörigen Linien. Der Zusammenhang der Linien wird sehr anschaulich, wenn man auf einem Papierstreifen die Abstände für einen Satz Linien zeichnet, dem eine bestimmte

Hg-Linie zugefügt ist (z. B. für die Hg-Linie 4047), und den Streifen dann auf eine andere Hg-Linie verschiebt.

Die Zuordnung ist für verschiedene Linien verifiziert worden. Man kann namentlich leicht ein Filter zwischen die Hg-Lampe und die Flüssigkeit bringen und einzelne Linien isolieren. Besonders bequem ist es, wenn man in das Rohr ein zweites Rohr einschmilzt, worin sich die zerstreuende Flüssigkeit befindet, und in den Zwischenraum Filterflüssigkeiten bringt. In der Tabelle sind die nicht genau bestimmten Wellenlängen und Intensitäten in Klammern gesetzt. In der Zeichnung sind letztere teilweise gestrichelt. In Tabelle 2 sind angegeben die mittleren Frequenz-

Tabelle 2.

Mittlere Frequenzdifferenzen	Wellenlängen der ultraroten Banden		Intensitäten		
				wenn zugeordnet an	
	berechnet	von Coblentz gemessen		$\lambda = 4047$	$\lambda = 4358$
33	303,00 μ	—*	—	(0)	—
81	123,50	—	—	(0)	(0)
539	18,55	—	—	2,5	3,3
732	13,65	13,6 μ	8	6,8	6,7
837	11,95	—	—	3,2	2,6
1010	9,91	9,8	3	7,8	7,8
1058	9,45	9,5	1	(0)	?
1108	9,05	8,9	2	(0)	2
1260	7,95	—	—	2,8	?
1382	7,25	7,26	3	4,1	4,5
1464	6,83	6,86	5	1,7	(0)
1546	6,47	6,73	5	1,0	(0)
1614	6,20	6,20	1	(3)	4,0
2000	5,00	5,25	1	2,7	—
2923	3,42	3,40	6	5,6	(6)
3057	3,27	3,25	1	7,8**	—

differenzen und die zugehörigen Intensitäten, wie auch die Wellenlängen der ultraroten Absorptionsbanden, welche hieraus berechnet werden können, und die von Coblentz*** gemessenen Absorptionsbanden und Intensitäten. Wie hieraus ersichtlich, ist die Übereinstimmung in den Wellenlängen ziemlich gut. Bei der Bande 11,95 μ muß vielleicht an eine Verunreinigung mit Mesitylen gedacht werden, weil ja dieser Stoff ebenda eine ganz starke Absorptionsbande hat. Was die Intensitäten betrifft, so stimmen sie wohl weniger gut überein. Aber vergleicht man Absorptionsspektren von derselben Flüssigkeit, wie sie von verschiedenen

* Coblentz hat nicht weiter als bis 15 μ gemessen.

** Berechnet aus Analogie nach der Zuordnung zur Linie 3655.

*** W. W. Coblentz, Investigations of Infra-Red Spectra, Washington 1905.

Autoren gemessen worden sind, so ist die Übereinstimmung für die Wellenlängen auch viel besser als für die Intensitäten, die meistens gar nicht zusammengehen. Ich möchte hier noch darauf hinweisen, daß die Linien, welche Raman durch Energieabsorption von Strahlung erklärt, wobei also Licht von kürzerer Wellenlänge entsteht, in diesem Schema nicht auftreten. Vielleicht könnten auch die bezüglichen Linien Ramans auf andere Weise erklärt werden, z. B. die Linie $\lambda = 4178$, $\nu = 23927$, welche Raman der Hg-Linie $\lambda = 4358$, $\nu = 22938$ zuordnet, mit der Schwingungsdifferenz $\nu = -989$. Diese Linie kann auch aufgefaßt werden als der Hg-Linie $\lambda = 4047$, $\nu = 24705$, mit der Schwingungsdifferenz $\nu = 778$, zugeordnet, womit eine ultrarote Bande von 12,85 μ übereinstimmt, die auch von Coblentz gemessen ist. Es empfiehlt sich deshalb, diese Messungen mit ganz reinen Substanzen zu wiederholen und besonders darauf zu achten, wie die Intensitäten der verschiedenen Linien sich mit der Temperatur der Flüssigkeit ändern. Es wird im hiesigen Institut beabsichtigt, die Erscheinung an Toluol weiter zu verfolgen.

Utrecht, Phys. Institut der Reichs-Universität, 20. Juli 1928.

Über das Anklingen der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å.

Von **S. Pieńkowski** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928.)

Es wurde durch Einstrahlung der Hg-Resonanzlinie 2536 Å die grüne Fluoreszenz in einem bewegten Hg-Dampfstrom erregt. Die Fluoreszenz weist eine Dunkelzeit auf, welche man als Dunkelraum oberhalb des Erregungsniveaus der einfallenden Strahlen beobachten kann. Der Vergleich mit der bei Beleuchtung mit Al-Funkenlicht auftretenden Dunkelzeit erwies die Identität der Anklingungszeit bei beiden Erregungsarten. Die Dunkelzeit beträgt 2,4 bis $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ sec. Es scheint möglich, daß für die Erregbarkeit der grünen Fluoreszenz mit der Hg-Linie 2536 Å die Absorption in der Bande 2540 Å verantwortlich ist.

Bekanntlich kann man die so oft untersuchte grüne Fluoreszenz des Quecksilberdampfes durch Beleuchtung mit dem kurzwelligen Ultraviolett vieler Funken, insbesondere des Aluminium- und Zinkfunkens erregen *.

Viele Forscher haben gezeigt, daß man diese Fluoreszenz auch mittels der nicht selbstumgekehrten Hg-Resonanzlinie 2536 hervorrufen kann **.

Aus dem Charakter des Absorptionsspektrums und der Lage der fremden, nicht zum Hg gehörenden, erregenden Linien geht hervor, daß die absorbierenden Zentren Hg_2-Moleküle sind, die optisch erregt werden und nach einem Zwischenprozeß Fluoreszenzemission aufweisen. Wenn aber die Linie 2536 Å nur Hg-Atome anregen kann ***, so muß man annehmen, daß dieser Zwischenprozeß mit der Anregung eines Atoms beginnt und zur darauf folgenden Bildung eines Moleküls mit einem anderen, unerregten Atom führt. In diesem gehen dann weitere Veränderungen vor, analog denen, welche bei direkter Anregung des Moleküls mit fremden Funkenlinien stattfinden.

In der Tat, da, wie es vor allem Wood erwiesen hat, das Lumineszenzspektrum in beiden Fällen identisch ist, muß auch das Endstadium beider Prozesse dasselbe sein.

---

* Näheres hierüber siehe P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl., S. 149, Berlin, Julius Springer; P. Pringsheim und A. Terenin, ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928.

** In der zitierten Arbeit haben Pringsheim und Terenin eine nicht gekühlte Hg-Bogenlampe benutzt, die Linie 2536 Å war also teilweise selbstumgekehrt.

*** F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927.

Wenn man strömenden Quecksilberdampf beleuchtet, bemerkt man bei beiden Erregungsarten ein lang andauerndes (bis zu 10^{-3} sec) Nachleuchten, das langsam abklingt.

Wood* jedoch hat als erster das Vorhandensein einer Dunkelzeit zwischen dem Moment der Absorption und dem der Emission dieser Lumineszenz bei Erregung mit Aluminiumfunkenlicht beobachtet. Diese Erscheinung wurde vom Verfasser untersucht, und ein Teil der Ergebnisse wird jetzt an anderer Stelle veröffentlicht**. Das Auftreten einer derartigen Anklingungszeit bei Erregung mit der Hg-Resonanzlinie 2536 wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Um die Existenz dieser Dunkelzeit aufzufinden und sie mit der bei Erregung mit Al-Funkenlicht auftretenden zu vergleichen, wurde folgende Anordnung benutzt.

Der Quecksilberdampf entstand im Teil A (Fig. 1) der gänzlich aus Quarzglas gefertigten Röhre, durchströmte als dünner Dampfstrahl mit großer Geschwindigkeit die Düse D und kondensierte sich im kühleren Teil K der in sich geschlossenen Röhre. Durch den Dampfstrahl konnten elektrische Entladungen durchgesandt werden, indem mittels der Elektrode E_2 an das Quecksilber in A und mittels der Elektrode E_1 an einen Quecksilberring eine Potentialdifferenz angelegt wurde. Die Apparatur setzte sich nur aus Quecksilber und Quarzglas zusammen, denn alle Schliffe waren auch mit Hg abgedichtet.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes konnte auf zweierlei Weise, entweder durch Veränderung des Heizstroms oder durch Druckänderung im Kühlraum, geregelt werden. Im ersten Falle war der Geschwindigkeitszuwachs mit einer Dampfdichtezunahme verbunden, im zweiten Falle rief die mit dem Geschwindigkeitszuwachs verbundene Druckverkleinerung eine Dichteabnahme hervor.

Die Durchströmungsgeschwindigkeit des Dampfes wurde mittels eines rotierenden Spiegels bestimmt, welcher direkt auf der Vertikalachse eines Elektromotors von konstanter Umdrehungszahl montiert war (26,3 Drehungen / sec). Da die Umdrehungszahl bekannt war, ergab der Neigungswinkel der periodisch durch den Dampf durchgehenden Entladungen sofort die gesuchte Dampfgeschwindigkeit.

In den beschriebenen Versuchen wurden Dampfgeschwindigkeiten von 75 bis 250 $m \cdot sec^{-1}$ angewendet.

---

* R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 362, 1921.

** S. Pieńkowski, Sur le retard de la fluorescence verte de la vapeur de mercure. Bull. Acad. Pol. des Sc. et des Lettres Cracovie, Juni 1928.

Der Dampfstrahl wurde oberhalb der Düsenmündung mit einem planen horizontalen Lichtbündel einer speziell konstruierten Quecksilberlampe von großer Leistung beleuchtet. In dieser Lampe bildete sich der Lichtbogen im Innern einer Quarzröhre zwischen der Quecksilberanode E (Fig. 1) und der Eisenelektrode H am Schliff. Der Entladungsraum war von einem ebenfalls aus Quarzglas verfertigten Kühlraum umgeben;

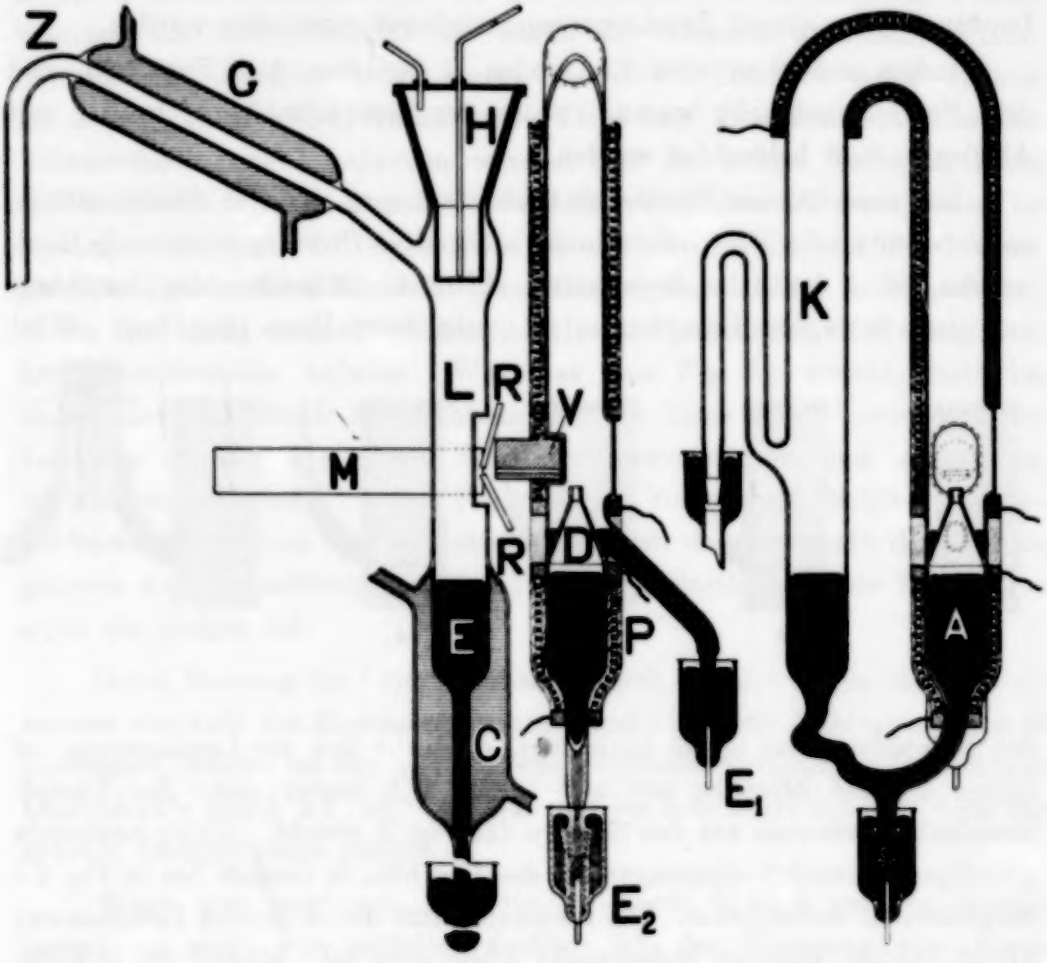


Fig. 1.

die Kühlung beider Elektroden und der zur Pumpe führenden Röhre E war durch einen Zufluß kalten Wassers gesichert.

Um möglichst die Selbstumkehr der Hg-Linie 2536 Å zu vermeiden, befand sich an der Rohrwandung der Lampe eine mit einer planparallelen Quarzplatte verschlossene Vertiefung L, an die der Lichtbogen durch ein Magnetfeld angepreßt wurde (die Magnete M in der Fig. 1). Das aus der Lampe austretende Lichtbündel war durch ein Spaltrohr V begrenzt,

das in eine entsprechende, mit einem plan geschliffenen Quarzfenster verschlossene Vertiefung im Beobachtungsrohr hineingeschoben war. Diese Anordnung erlaubte, den Durchgang des Strahlenbündels durch den Hg-Dampf zu verkürzen und so das ultraviolette Licht ohne merkliche Absorption bis dicht an den aus der Düse strömenden Dampfstrahl heranzuführen. Sowohl die Beobachtung des Leuchtens als auch der Austritt des einfallenden Lichtbündels fand durch plan geschliffene Quarzfenster statt, wodurch Zerstreuungen möglichst vermieden wurden.

Indem außerdem zwei Elektroden *R* zwischen dem Fenster *L* und dem Spalt angebracht waren, konnte der Dampfstrahl gleichzeitig mit Al-Funkenlicht beleuchtet werden.

Bei etwa 20 mm Hg-Druck beobachtet man nur eine dünne, diffuse, unmittelbar an der Eintrittsstelle der erregenden Strahlen leuchtende Haut, welche keine deutliche Asymmetrie aufweist. Mitreißen des Leuchtens von dem bewegten Dampfstrom ist nicht feststellbar (Fig. 2 a). Wird

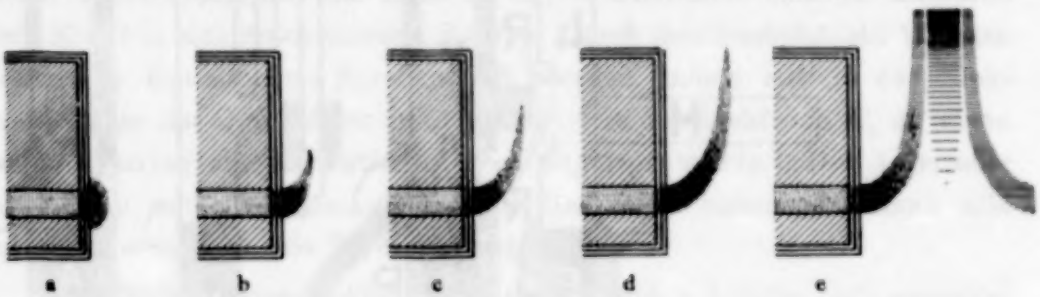


Fig. 2.

der Dampfdruck im Gefäß erniedrigt, so dehnt sich die Lumineszenz auf immer weitere Strecken aus und nähert sich immer mehr der Dampfstrahlachse, wie man aus den Skizzen der Fig. 2 ersieht. Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen ist das Leuchten in Gestalt des in Fig. 2 e dargestellten beobachtbar. Die Lichtintensität dieser grünen Lumineszenz klingt infolge ziemlich bedeutender Absorption sehr schnell ab, je tiefer sie in den Dampfraum eindringt, so daß das Leuchten in der Mitte des Dampfstrahls sehr schwach ist und noch weiter von der Eintrittsstelle nur manchmal bemerkbar ist. In der letzten Form (e) des Leuchtens ist die Existenz der Dunkelzeit und der Dichteeinfluß auf ihren Wert klar erwiesen. Bei größerer Entfernung von der Eintrittsstelle, nach dem Dampfstrahl zu, ist die Dampfgeschwindigkeit größer, und das hat ein immer stärkeres Hinwegreißen des erregten Dampfes zur Folge. Das Entstehen des Leuchtens im Dampfstrahl selbst auf einem tieferen Niveau als in den ihn unmittelbar umgebenden Schichten, d. h. die

kleinere Anklingungszeit, ist durch die größere Dampfdichte in diesem Teil bedingt.

Ein Vergleich mit dem bei Beleuchtung mit Al-Funkenlicht in Erscheinung tretenden Nachleuchten kann nur in einem kleinen Druckbereich durchgeführt werden. Die Hg-Linie 2536 Å erregt nämlich infolge sehr starker Absorption im Hg-Dampf nur bei relativ kleinen Drucken Lumineszenz, in den von der Eintrittsstelle entfernteren Teilen, während die Lichtintensität der durch die schwach absorbierten Aluminiumlinien erregten Lumineszenz bei diesen Drucken noch äußerst klein ist. Nach einer Anzahl von Versuchen konnten jedoch solche Versuchsbedingungen gefunden werden, daß bei beiden Erregungsarten eine merkliche Dunkelzeit und sichtbares Nachleuchten auftraten, wobei zu bemerken ist, daß die durch Einstrahlung der Hg-Linie 2536 hervorgerufene Lumineszenz leicht zu identifizieren war, da die Lichtintensität dieses Leuchtens einen deutlichen Abfall bei wachsender Entfernung von der Eintrittsstelle aufwies. Wie man aus Fig. 2e ersieht, fällt im linken Teil das durch Einstrahlung der Hg-Linie 2536 hervorgerufene Leuchten (in der Figur mit Punkten bezeichnet) mit dem durch den Al-Funken erregten, in der Figur durch horizontale Striche gekennzeichneten zusammen. Diese Tatsache beweist, daß innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung (10^{-6} sec) die Dunkelzeit für beide Erregungsarten die gleiche ist.

Durch Messung der Dampfgeschwindigkeit und der Größe des Dunkelraumes oberhalb des Erregungsniveaus konnte man die Anklingungszeit Θ bestimmen, welche bei den beschriebenen Versuchsbedingungen und kleiner Dampfdichte gleich $5{,}1 \cdot 10^{-5}$ sec war und bis zum Wert $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ sec für größere Dampfdichten reichte.

Wenn man annimmt, daß die Hg-Linie 2536 Å nur Hg-Atome anregt, so muß, was natürlich denkbar ist, der Übergang vom Atom zum erregten Molekül binnen einer Zeit, die kleiner ist als 10^{-6} sec, stattfinden.

Es kann jedoch die Frage entstehen, ob diese Erregung nicht auf andere Weise vor sich geht. In der Nähe der Linie 2536 Å tritt in den Hg-Dämpfen sowohl in Emission als auch in Absorption die Bande 2540 Å auf, die sich weit nach langen Wellen und in kleinerem Maße nach kurzen Wellen erstreckt; jedenfalls aber reicht sie, wie aus dem Absorptionsspektrum deutlich hervorgeht, nach kurzen Wellen über die Linie 2536 hinaus. Letztere wird also nicht nur von den Hg-Atomen,

sondern auch von den Hg_2-Molekülen, wenn auch infolge der kleineren Molekülkonzentration bedeutend schwächer, absorbiert. Das merkliche Abklingen des einfallenden Strahlenbündels wäre also durch die Atomabsorption, die Lumineszenzerregung aber durch gleichzeitige Molekularabsorption bedingt, die direkt optisch erregte Moleküle gäbe.

Eine derartige Erregung wäre also im Grunde genommen nicht von der Erregung mit fremden Linien verschieden, und die Identität der Dunkelzeit in beiden Fällen mußte notwendig daraus folgen. Die Erregbarkeit mit der Linie 2536 würde man ihrer speziellen Intensität und ihrer Lage im Bereich der Absorptionsbande 2540 Å verdanken.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

Beitrag zum Intensitätsverlauf der Höhenstrahlung.

Beobachtungen im Jungfraugebiet 1927.

Von **G. v. Salis** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1928.)

Mit einem Elektrometer Kolhörsterscher Bauart wurden in den Monaten Juni bis September 1927 Messungen der Höhenstrahlung im Jungfraugebiet ausgeführt, gegen Erdstrahlung durch Firn- und Gletschereis geschützt. Aus dem Unterschied der Strahlungswerte am Mönch (467 mm Hg) und Jungfraujoch (504 mm Hg) errechnet sich der Schwächungskoeffizient für Masse 1 zu $4{,}96 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}. Die Werte wurden nach Sternzeit geordnet und es ergab sich aus den Mönchwerten eine mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit reelle Periode. Überdies machten sich die bekannten kurzfristigen Schwankungen unbekannter Herkunft bemerkbar, welche die Apparate- und Beobachtungsfehler um ein Vielfaches übertreffen.

Die Existenz einer harten, die Härte der RaCγ-Strahlen übertreffenden Strahlung, die von außen her die Erdatmosphäre durchsetzt und bis auf Meereshöhe hinunter verfolgt werden kann, ist von verschiedenen Beobachtern an verschiedenen Stellen der Erde nachgewiesen worden*. Sie wird Höhenstrahlung, auch Hesssche oder Ultra-Gammastrahlung genannt, ihr Wellenlängenbereich ist noch nicht abgegrenzt.

Die Quellen dieser Strahlung liegen nach einer Hypothese von Nernst im Kosmos. Sofern sie sich an einigen wenigen engbegrenzten Orten des Himmels häufen, wird sich im täglichen Verlauf der Strahlung eine Periode erkennen lassen. Der noch nicht geklärte Streuvorgang kann die scharfe Ausbildung von Extremen verhindern. Versuche von W. Kolhörster im Jungfraugebiet in den Sommern der Jahre 1923 bis 1926** sprachen für die Existenz einer Periode, die Versuche von K. Büttner auf der Zugspitze*** für die Abhängigkeit derselben von der Sternzeit.

Die vorliegenden, im Sommer und Herbst 1927 ausgeführten Beobachtungen verfolgten das Ziel, größtmögliche Strahlungsintensität durch das Errichten eines Beobachtungsstandortes auf dem Mönchgipfel in

---

* A. Gockel, Phys. ZS. **11**, 280, 1910; V. F. Hess, ebenda **12**, 998, 1911; W. Kolhörster, ebenda **14**, 1066, 1913; R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **27**, 851, 1926; G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927; E. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927 und andere.

** W. Kolhörster (G. v. Salis), Berl. Ber. 1923, S. 366; W. Kolhörster, ebenda 1925, S. 120; W. Kolhörster und G. v. Salis, ebenda 1927, S. 92.

*** K. Büttner (W. Feld), ZS. f. Phys. **45**, 588, 1927.

4105 m Höhe für Dauerbeobachtungen auszunutzen, um einen weiteren Beitrag zum Intensitätsverlauf der Strahlung zu liefern.

Als Apparate standen für diese Beobachtungen 2 Elektrometer Kolhörsterscher* Bauart zur Verfügung, die von der Firma Günther und Tegetmeyer in Braunschweig käuflich erworben wurden. Die Ionisationszylinder waren nicht wie bei den früher benutzten Apparaten aus Zink, sondern aus 2,5 mm starkem Eisenblech, das innen verzinkt war. Sie zeichneten sich durch sehr kleine Reststrahlenwerte aus, die 18,5 % am Jungfraujoch und 15 % am Mönch der Gesamtionisation betrugen. Der eine der Apparate war trotz mehrfacher Reparatur grob undicht und lieferte keine brauchbaren Resultate. Die Werte, die im folgenden angegeben sind, sind ausschließlich mit dem anderen Apparat gewonnen worden. Seine Kapazität wurde in der Phys.-Techn. Reichsanstalt durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. Zickner bestimmt in Abhängigkeit von der Prüfspannung bei 100 Volt zu 0,279 cm und bei 200 Volt zu 0,286 cm. Diese Spannungsabhängigkeit wurde bei der Auswertung der Meßresultate berücksichtigt. Das Ionisationsgefäß hatte ein wirksames Luftvolumen von 4,2 Litern.

In selbstloser Weise und aufopfernder Tätigkeit haben uns bei der Ausführung der Beobachtungen die nachstehend genannten Herren unterstützt. Für ihre Hilfe sind wir ihnen zu bleibendem Danke verpflichtet. Das Andenken an einen in treuem Dienst uns entrissenen Kameraden ehren wir durch Errichten einer „Walter Schmidt-Stiftung“ zur Förderung alpiner und wissenschaftlicher Forschungen auf dem Gipfel des Mönch.

Es lösten sich gegenseitig ab, so daß wir im Durchschnitt zu dritt gemeinsam tätig waren:

Hans Engler, Dr. Alb. Frey, Michel Julliard, Paul Juon, Dr. Max Kleiber, Hans Meyer, Harald Necker, Walter Schmidt († 7. 9. in Wengen), sämtliche von der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, und Augustin Lombard von der Universität Genf.

Am Jungfraujoch waren die Beobachtungsstandorte: Die Jochhöhle, wo die Eigenstrahlung bestimmt wurde. Der Apparat wurde in eine Wandnische gestellt und war allseitig von schätzungsweise mindestens 10 m Eis umgeben.

Der Jochturm, ein auf das Firneis gestellter Holzturm, der für die Vornahme von meteorologischen Beobachtungen errichtet wurde.

* W. Kolhörster, ZS. f. Instrkde. **44**, 333, 1924.

Beides Orte, wo schon in früheren Jahren die Höhenstrahlung beobachtet worden war, was für den Vergleich der Messungen von Bedeutung ist.

Auf dem Mönchgipfel genügte für den länger vorgesehenen Aufenthalt nicht mehr das 1926 verwendete Zelt, es wurden darin lediglich die Apparate aufgebaut, die Unterkunft selbst bestand aus einer in die Firneiskuppe getriebenen Höhle, die drei Beobachtern bequeme Aufenthaltsmöglichkeiten bot. Fig. 1 veranschaulicht den Beobachtungsstand auf dem Mönchgipfel mit den im Schlafraum befindlichen drei Renntierschlafsäcken.

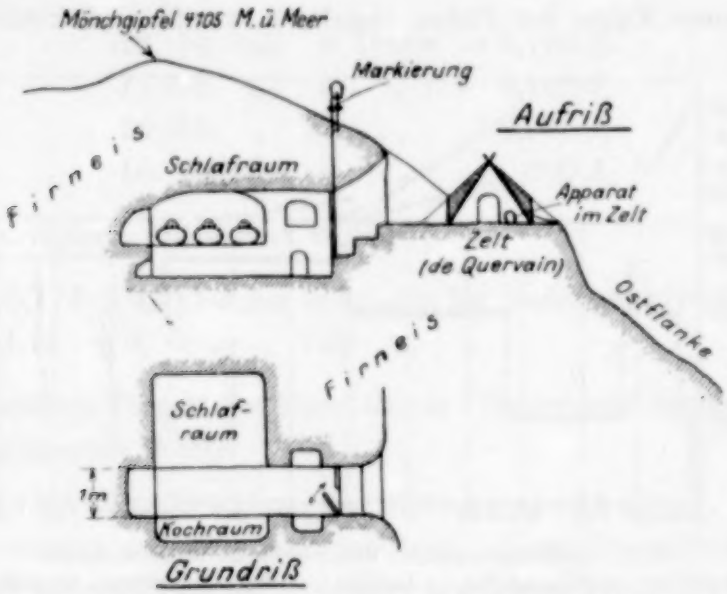


Fig. 1. Der Beobachtungsstand auf dem Mönchgipfel.

Insgesamt waren an 200 kg Material oben, die ein Polarhundegespann bis zum oberen Mönchsjoch auf Schlitten befördert hatte und von dort aus durch Träger, die uns die Jungfraubahngesellschaft in sehr zuvorkommender Weise zur Verfügung stellte, hinaufgeschafft wurden. Auf dem Gipfel leisteten uns die Träger ebenfalls wertvolle Dienste*.

Die Beobachtungen zeigten, daß auch der brauchbare Apparat nicht dicht hielt und die Ionisation entsprechend der Verminderung des Innendruckes zurückging. Zur Korrektion auf 760 mm Hg ist es wichtig, seine „Lebensgeschichte" zu kennen, die samt der zugehörigen Leckkorrektion in Fig. 2 dargestellt ist.

---

* G. v. Salis, „Der Mönchgipfel, ein Standort für wissenschaftliche Forschung", Schweizer Alpenzeitschrift „Die Alpen" (2) **4**, 48, 1928.

Die treppenförmige Linie zeigt den Ort an, wo sich der Apparat jeweils befand, als Abszisse sind die Tage, als Ordinate die Beobachtungsorte mit ihrem Luftdruck angegeben.

Um ein homogenes Material zu verarbeiten, wurden lediglich berücksichtigt die Werte für die Jochhöhle, die in die Zeit vom 13. Juli bis 10. August fielen, für den Jochturm, die im Juni und vom 19. Juli bis 10. August gemessen wurden, für den Mönch, die vom 10. August bis 10. September gemessen wurden.

In Fig. 2 ist die Zeit der berücksichtigten Daten stark ausgezogen.

Die Beobachtungen. Die Beobachtungen wurden so ausgeführt, daß die innere Kante der Fäden abgelesen wurde, und zwar je fünfmal

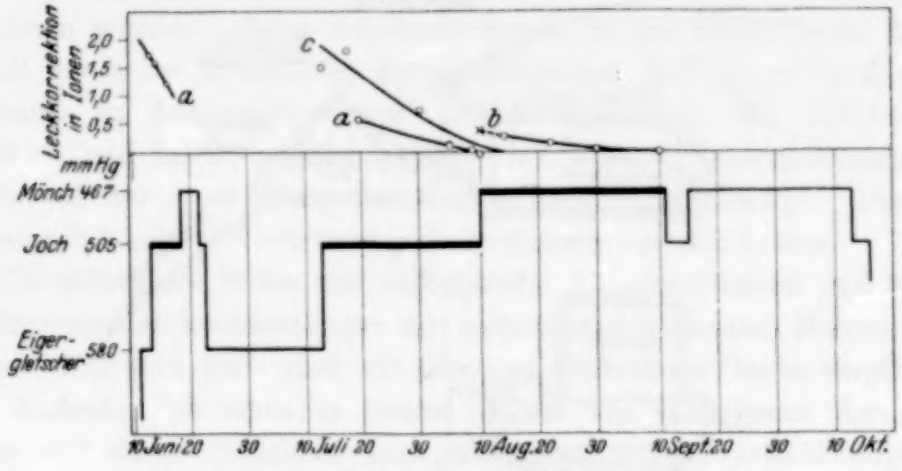


Fig. 2. „Lebensgeschichte" und zugehörige Leckkorrektion.
a Jochturm. b Mönchgipfel. c Jochhöhle. (Maßstab zehnmal vergrößert.)
○ experimentell. × extrapoliert.

in Abständen von je 1 Minute. Der Mittelwert ergab die Stellung der Fäden zu einer bestimmten Zeit, aus der Eichkurve wurde die zugehörige elektrische Spannung entnommen. Die Änderung der Spannung in der Zeiteinheit ist bekanntlich das Maß für die Ionisation, ausgedrückt in Ionen(paaren) pro Kubikzentimeter und Sekunde, hier mit dem Buchstaben J abgekürzt.

Es ist

$$N = \frac{C}{G}\,\frac{1}{e}\,\frac{1}{300}\,\frac{\Delta V}{\Delta t},$$

wobei N die gesuchte Anzahl der Ionen(paare) in der Zeiteinheit, G das Gasvolumen im Ionisationsgefäß, C die Kapazität, e Elementarquantum, $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ Spannungsabfall in Volt in der Zeiteinheit bedeuten. Die Volteichung wurde erst nach Abschluß der Versuche vorgenommen.

1. Die Reststrahlung. Der Wert der Reststrahlung bestimmte sich zu $1{,}16 \pm 0{,}03$ Ionen bei 760 mm Hg Gefäßinnendruck. Es erwies sich als notwendig, auf Leck auch bei den Jochhöhlenwerten zu korrigieren. Dazu wurde eine Korrektionskurve durch die Tagesmittel gelegt. Die Einzelwerte wurden um den aus der Korrektionskurve abzulesenden Betrag korrigiert. Der Endwert wurde als Reststrahlenwert für 505,4 mm Hg Gefäßinnendruck angenommen. Die Tagesmittel und die Korrektionskurve sind in Fig. 2 um das Zehnfache vergrößert dargestellt (Kurve *c*).

Die Korrekturen betrugen für den

13./14. Juli	8	Werte	$-0{,}190\,J$,
17./18. „	9	„	$-0{,}155\,J$,
30./31. „	10	„	$-0{,}065\,J$,
10. August	4	„	$-0{,}010\,J$.

Der korrigierte Mittelwert ergibt

$0{,}775 \pm 0{,}017\,J$ bei 505,4 mm Hg Gefäßinnendruck
bzw. $1{,}16 \pm 0{,}03\,J$ „ 760 „ „ „

Der mittlere Fehler des Einzelwertes (Dispersion) beträgt $\pm 0{,}14\,J$ beim letztgenannten Werte.

2. Gesamtionisation und Höhenstrahlung. Die Beobachtungen wurden nach Sternzeit geordnet. Diese Darstellung folgt der von Nernst aufgestellten und eingangs erwähnten Arbeitshypothese, die zu diesen Untersuchungen angeregt hat, und wird durch die Beobachtungen von K. Büttner* auf der Zugspitze und die Reduktionsarbeiten von A. Corlin** gestützt.

Jochturm. In Tabelle 1 sind alle Werte, die im Jochturm in der Zeit vom 13. bis 16. Juni und vom 19. Juli bis 9. August gemessen wurden, eingetragen. Einige Werte wurden weggelassen, die zufolge lokaler Niederschläge merklich höher waren (siehe S. 806).

Der Mittelwert der Gesamtionisation ergibt sich zu $4{,}17 \pm 0{,}09\,J$ für 505,4 mm Hg, und nach Abzug der Reststrahlung und Reduktion auf 760 mm Hg verbleiben für die Höhenstrahlung am Jungfraujoch $5{,}10 \pm 0{,}14\,J$.

---

* K. Büttner, l. c.
** A. Corlin, Nature **121**, 322, 1928.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
a	Dat.	a	MEZ	Min.	Ionen	Barom.	Korr. Barom.	Korr. Leck	Ionen	Mittel	s	E
0– 1	25.7.	0:29	4:56	116	4,53	505,4	0	– 0,37	4,16	—	—	—
1– 2	15.6.	1:05	8:04	75	5,44	506,4	+ 0,05	– 1,40	4,09	4,23	0,202	0,101
	15.6.	1:55	8:54	24	5,85	506,5	+ 0,05	– 1,40	4,50			
	20.7.	1:24	6:11	90	4,76	505,4	0	– 0,50	4,26			
	5.8.	1:19	5:03	120	4,13	505,9	+ 0,03	– 0,10	4,06			
2– 3	15.6.	2:41	9:40	51	5,50	506,6	+ 0,06	– 1,40	4,16	4,10	0,052	0,030
	25.7.	2:37	7:04	106	4,44	505,4	0	– 0,37	4,07			
	5.8.	2:59	6:43	64	4,15	505,8	+ 0,02	– 0,10	4,07			
3– 4	20.7.	3:13	8:00	113	4,47	505,6	0	– 0,50	3,97	—	—	—
	9.8.	3:09	6:37	147	4,18	504,0	– 0,07	– 0,04	4,07			
4– 5	25.7.	4:34	9:01	110	4,43	505,4	0	– 0,37	4,06	—	—	—
	5.8.	4:01	7:45	60	4,30	505,7	+ 0,01	– 0,10	4,21			
5– 6	14.6.	5:42	12:45	40	5,85	503,0	– 0,11	– 1,57	4,17	4,15	0,157	0,064
	20.7.	5:07	9:54	115	4,92	505,5	0	– 0,50	4,42			
	23.7.	5:01	9:36	102	4,60	500,7	– 0,22	– 0,43	3,95			
	4.8.	5:50	9:38	60	4,10	500,7	+ 0,08	– 0,11	4,07			
	5.8.	5:01	8:45	60	4,28	505,7	+ 0,01	– 0,10	4,19			
	9.8.	5:00	8:28	60	4,22	503,9	– 0,07	– 0,04	4,11			
6– 7	4.8.	6:50	10:38	60	4,32	507,1	+ 0,08	– 0,11	4,29	4,28	0,036	0,021
	5.8.	6:09	9:53	60	4,32	507,8	+ 0,11	– 0,10	4,31			
	9.8.	6:00	9:28	60	4,35	503,9	– 0,07	– 0,04	4,24			
7– 8	20.7.	7:17	12:04	111	4,63	505,6	0	– 0,50	4,13	4,14	0,182	0,091
	4.8.	7:52	11:40	60	3,93	507,0	+ 0,08	– 0,11	3,90			
	5.8.	7:09	10:53	60	4,26	505,8	+ 0,02	– 0,10	4,18			
	9.8.	7:00	10:28	60	4,43	504,0	– 0,07	– 0,04	4,34			
8– 9	13.6.	8:45	15:52	78	5,82	502,0	– 0,16	– 1,74	3,92	4,14	0,173	0,077
	14.6.	8:29	15:32	85	5,95	503,1	– 0,11	– 1,57	4,27			
	4.8.	8:52	12:40	60	4,33	507,0	+ 0,08	– 0,11	4,30			
	5.8.	8:18	12:02	62	4,06	505,9	+ 0,03	– 0,10	3,99			
	9.8.	8:14	11:42	60	4,33	504,1	– 0,07	– 0,04	4,22			
9–10	5.8.	9:19	13:03	60	4,43	505,9	+ 0,03	– 0,10	4,36	4,21	0,337	0,194
	8.8.	9:00	12:32	60	3,97	503,0	– 0,11	– 0,04	3,82			
	9.8.	9:14	12:42	60	4,55	504,1	– 0,07	– 0,04	4,44			
10–11	13.6.	10:01	17:08	74	6,35	502,1	– 0,16	– 1,74	4,45	4,23	0,138	0,056
	14.6.	10:25	17:28	124	5,86	503,0	– 0,10	– 1,57	4,19			
	4.8.	10:03	13:51	60	4,10	507,0	+ 0,08	– 0,11	4,07			
	5.8.	10:26	14:10	56	4,40	505,9	+ 0,03	– 0,10	4,33			
	8.8.	10:00	13:32	60	4,32	503,0	– 0,11	– 0,04	4,17			
	9.8.	10:26	13:54	60	4,26	504,1	– 0,07	– 0,04	4,15			
11–12	13.6.	11:24	18:31	64	5,73	502,4	– 0,14	– 1,74	3,85	4,12	0,166	0,063
	19.7.	11:11	16:02	117	4,54	506,2	+ 0,04	– 0,53	4,05			
	20.7.	11:24	16:11	97	4,60	505,7	+ 0,01	– 0,50	4,11			
	4.8.	11:03	14:51	60	4,26	507,0	+ 0,08	– 0,11	4,23			
	5.8.	11:24	15:08	60	4,32	506,0	+ 0,03	– 0,10	4,25			
	8.8.	11:00	14:32	60	4,16	502,9	– 0,12	– 0,04	4,00			
	9.8.	11:26	14:54	60	4,44	504,1	– 0,07	– 0,04	4,33			
12–13	13.6.	12:30	19:37	68	6,08	502,7	– 0,13	– 1,74	4,21	4,33	0,250	0,102
	14.6.	12:20	19:23	87	5,72	503,4	– 0,09	– 1,57	4,06			
	16.6.	12:19	19:14	113	5,58	508,4	+ 0,15	– 1,23	4,50			
	4.8.	12:09	15:57	60	4,78	507,0	+ 0,08	– 0,11	4,75			
	8.8.	12:08	15:40	60	4,37	502,7	– 0,13	– 0,04	4,20			
	9.8.	12:34	16:02	60	4,38	504,2	– 0,06	– 0,04	4,28			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
α	Dat.	α	MEZ	Min.	Ionen	Barom.	Korr. Barom.	Korr. Leck	Ionen	Mittel	ε	E
	14.6.	13:20	20:23	32	6,29	503,4	− 0,09	− 1,57	4,63			
	19.7.	13:07	17:58	116	4,88	506,5	+ 0,05	− 0,53	4,40			
13–14	4.8.	13:09	16:57	60	4,28	506,8	+ 0,07	− 0,11	4,24	4,34	0,197	0,088
	8.8.	13:08	16:40	60	4,28	502,5	− 0,14	− 0,04	4,10			
	9.8.	13:46	17:14	60	4,41	504,3	− 0,05	− 0,04	4,32			
	14.6.	14:13	21:16	64	5,80	503,6	− 0,09	− 1,57	4,14			
	16.6.	14:07	21:02	106	5,30	508,3	+ 0,13	− 1,23	4,20			
14–15	4.8.	14:58	18:46	90	4,08	506,6	+ 0,05	− 0,11	4,02	4,16	0,098	0,044
	8.8.	14:15	17:47	60	4,35	502,5	− 0,14	− 0,04	4,17			
	9.8.	14:57	18:25	60	4,38	504,3	− 0,05	− 0,04	4,29			
	14.6.	15:19	22:22	60	6,11	504,0	− 0,07	− 1,57	4,47			
	16.6.	15:34	22:29	68	5,78	508,2	+ 0,13	− 1,23	4,68			
15–16	19.7.	15:13	20:04	112	4,57	506,7	+ 0,06	− 0,53	4,10	4,19	0,376	0,168
	22.7.	15:53	20:32	120	4,38	503,4	− 0,09	− 0,46	3,83			
	3.8.	15:15	19:07	60	3,92	506,9	+ 0,08	− 0,14	3,86			
	16.6.	16:43	23:38	54	5,12	508,2	+ 0,13	− 1,23	4,02			
16–17	3.8.	16:15	20:07	60	4,12	507,0	+ 0,08	− 0,14	4,06	4,22	0,303	0,175
	4.8.	16:28	20:16	90	4,62	506,6	+ 0,06	− 0,11	4,57			
	16.6.	17:50	0:42*	74	5,46	508,2	+ 0,13	− 1,23	4,36			
17–18	3.8.	17:38	21:30	60	4,03	507,0	+ 0,08	− 0,14	3,97	4,16	0,195	0,113
	8.8.	17:53	21:25	125	4,31	502,8	− 0,12	− 0,04	4,15			
	24.7.	18:26	23:57	130	4,34	505,4	0	− 0,40	3,94			
18–19	3.8.	18:38	22:30	60	4,07	507,0	+ 0,08	− 0,14	4,01	4,03	0,107	0,062
	4.8.	18:21	22:09	122	4,21	506,4	+ 0,05	− 0,11	4,15			
	16.6.	19:06	1:58*	61	5,55	507,8	+ 0,11	− 1,23	4,43			
19–20	19.7.	19:18	0:05*	110	4,45	505,7	+ 0,01	− 0,53	3,93	4,14	0,259	0,150
	3.8.	19:38	23:30	60	4,12	507,0	+ 0,08	− 0,14	4,06			
	22.7.	20:01	0:36*	104	4,40	503,2	− 0,10	− 0,46	3,84			
20–21	4.8.	20:33	0:21*	109	4,16	506,3	+ 0,04	− 0,11	4,09	4,07	0,221	0,127
	8.8.	20:14	23:46	100	4,39	504,0	− 0,07	− 0,04	4,28			
21–22	3.8.	21:25	1:13*	120	4,17	507,1	+ 0,08	− 0,14	4,11	—	—	—
	16.6.	22:10	5:02*	65	5,22	507,2	+ 0,09	− 1,23	4,08			
22–23	24.7.	22:35	3:02*	112	4,05	505,4	0	− 0,40	3,65	4,01	0,335	0,193
	8.8.	22:38	2:06*	120	4,42	504,0	− 0,07	− 0,04	4,31			
	16.6.	23:20	6:12*	76	5,20	507,0	+ 0,08	− 1,23	4,05			
23–24	19.7.	23:41	4:28*	116	4,45	505,5	0	− 0,53	3,92	4,00	0,068	0,039
	3.8.	23:42	3:30*	140	4,08	507,1	+ 0,08	− 0,14	4,02			

* Nach Sonnenzeit um einen Tag weiter als es das Datum in Spalte 2 angibt.

In dieser Tabelle sind eingetragen in die

1. Spalte: Stündliches Sternzeitintervall, in das der Strahlungswert fällt.
2. „ Das Datum des Sterntages.
3. „ Die Sternzeit des Strahlungswertes.
4. „ Die MEZ des Strahlungswertes.
5. „ Das Zeitintervall in Minuten zweier aufeinanderfolgender Beobachtungen, aus denen ein Strahlungswert bestimmt wurde.
6. „ Die gemessene Ionisation.
7. „ Der Barometerstand in mm Hg.
8. „ Die zugehörige Barometerkorrektion.
9. „ Die zugehörige Leckkorrektion.
10. „ Der korrigierte Ionisationswert.
11. „ Das Stundenmittel.
12. „ Der mittlere Fehler des Einzelwertes.
13. „ Der mittlere Fehler des Stundenmittels.

Um den Barometereffekt zu eliminieren, wurde die Korrelationsrechnung* anläßlich eines Besuches an der Sternwarte in Lund ausgeführt, und es ist uns eine Freude, Herrn A. Corlin zu danken, daß er uns dabei mit Rat und Tat unterstützt hat und durch sein Entgegenkommen die Hilfsmittel des Institutes zur Verfügung standen. Die Korrelationsrechnung ergibt für den wahrscheinlichsten Wert der Ionisationsdifferenz, die einer Barometerdifferenz von 1 mm Hg entspricht, 0,048 Ionen, somit 1,2 % des Anteils der Höhenstrahlung. Der hierbei errechnete Korrelationskoeffizient ist ein Maß für die Abhängigkeit der Werte Ionisation und Barometerstand voneinander. Sein Höchstwert kann 1 betragen. In unserem Falle beträgt er am Joch $-0{,}125 \pm 0{,}102$, am Mönch $-0{,}389 \pm 0{,}107$. Spalte 8 in Tabelle 1 enthält die so berechneten Barometerkorrekturen.

Die weitere Korrektur betraf das Leck, das der Apparat hatte, demzufolge ein langsamer Druckausgleich erfolgte von der Füllung in Braunschweig bei 750 mm Hg auf den Mittelwert am Joch von 505,4 mm Hg. Um durch die Leckkorrektur die sternzeitlichen Schwankungen nicht zu beeinflussen, wurden an den verschiedenen Tagen, die zur Leckbestimmung verwendet wurden, solche, und nur solche Werte herangezogen, die in denselben Sternzeitstunden lagen. Die auf diese Weise für die einzelnen Tage bestimmte Leckkorrektion ist in Fig. 2 dargestellt. Kurven *a* für die im Jochturm gemessenen Werte, Kurve *b* für den Mönch und Kurve *c*, deren Ordinate zwecks besserer Darstellung 10 mal vergrößert wurde, für die Jochhöhle bei der Bestimmung der Eigenstrahlung.

Mönchgiptel. Obwohl Ende September wie auch noch im Oktober auf dem Mönchgipfel Messungen ausgeführt wurden, sind doch nur diejenigen vom 10. August bis 10. September verwertet worden, der Homogenität des Materials wegen in bezug auf das Leck.

In der Tabelle 2 sind die Beobachtungen zusammengestellt. Die verschiedenen Spalten enthalten die den Spalten der Tabelle 1 entsprechenden Werte.

Es wurde die Korrelationsrechnung für Barometer und Ionisation ausgeführt. Für den Mönch lagen keine Barogramme vor, doch wird es zulässig sein, diejenigen vom Jungfraujoch zu verwenden, da nur die Luftdruckschwankungen von Einfluß sind. Es ist anzunehmen, daß die

* C. V. L. Charlier, Vorlesungen über die Grundzüge der mathematischen Statistik. Lund, Verlag Scientia, 1920.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
α	Dat.	α	MEZ	Min.	Ionen	Barom.	Korr. Barom.	Korr. Leck	Ionen	Mittel	ε	E
0–1	31. 8.	0:40	2:34	180	4,74	507,9	+ 0,03	– 0,05	4,72	—	—	—
1–2	1. 9.	1:34	3:24	127	4,81	507,3	+ 0,02	– 0,04	4,79	—	—	—
2–3	23. 8.	2:19	4:49	125	5,10	503,0	– 0,14	– 0,15	4,81	—	—	—
	29. 8.	2:00	4:00	189	4,89	507,1	0	– 0,08	4,81			
3–4	31. 8.	3:33	5:27	149	5,00	507,7	+ 0,03	– 0,05	4,98	—	—	—
	1. 9.	3:43	5:33	114	5,05	507,2	+ 0,01	– 0,04	5,02			
4–5	23. 8.	4:01	6:31	60	5,12	503,0	– 0,14	– 0,15	4,83	4,65	0,190	0,110
	29. 8.	4:35	6:35	82	4,73	507,1	0	– 0,08	4,65			
	30. 8.	4:43	6:40	73	4,46	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,45			
5–6	29. 8.	5:48	7:48	63	5,09	507,1	0	– 0,08	5,01	—	—	—
	31. 8.	5:45	7:39	70	5,03	507,5	+ 0,03	– 0,05	5,01			
6–7	30. 8.	6:00	7:57	79	4,69	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,68	5,02	0,294	0,169
	31. 8.	6:39	8:33	38	5,25	507,6	+ 0,03	– 0,05	5,23			
	1. 9.	6:17	8:07	154	5,16	507,2	+ 0,01	– 0,04	5,13			
7–8	29. 8.	7:16	9:16	60	4,80	507,2	+ 0,01	– 0,08	4,73	4,82	0,081	0,047
	30. 8.	7:56	9:53	81	4,87	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,86			
	31. 8.	7:55	9:49	75	4,90	507,5	+ 0,03	– 0,05	4,88			
8–9	29. 8.	8:19	10:19	67	4,77	507,3	+ 0,01	– 0,08	4,70	—	—	—
9–10	29. 8.	9:37	11:37	70	4,77	507,4	+ 0,02	– 0,08	4,71	4,85	0,145	0,084
	30. 8.	9:14	11:11	75	4,85	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,84			
	31. 8.	9:18	11:12	68	5,02	507,5	+ 0,03	– 0,05	5,00			
10–11	29. 8.	10:52	12:52	79	4,96	507,5	+ 0,03	– 0,08	4,91	—	—	—
	31. 8.	10:28	12:22	72	4,84	507,5	+ 0,03	– 0,05	4,82			
11–12	10. 8.	11:29	14:52	30	5,17	505,2	– 0,06	– 0,37	4,74	4,71	0,102	0,051
	10. 8.	11:59	15:22	30	5,11	505,2	– 0,06	– 0,37	4,68			
	14. 8.	11:37	14:44	60	5,01	504,0	– 0,11	– 0,30	4,60			
	30. 8.	11:59	13:56	121	4,85	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,84			
12–13	10. 8.	12:38	16:01	30	5,22	505,2	– 0,06	– 0,37	4,79	4,78	0,107	0,053
	14. 8.	12:37	15:44	60	5,13	504,0	– 0,11	– 0,30	4,72			
	29. 8.	12:20	14:20	85	4,74	507,6	+ 0,03	– 0,08	4,69			
	31. 8.	12:20	14:14	47	4,96	507,5	+ 0,02	– 0,05	4,93			
13–14	10. 8.	13:08	16:31	30	5,18	505,2	– 0,06	– 0,37	4,75	4,84	0,176	0,088
	14. 8.	13:37	16:44	60	5,36	504,0	– 0,11	– 0,30	4,95			
	28. 8.	13:13	15:19	59	4,69	507,5	+ 0,03	– 0,09	4,63			
	29. 8.	13:40	15:40	74	5,06	507,7	+ 0,03	– 0,08	5,01			
14–15	28. 8.	14:14	16:20	64	4,48	507,7	+ 0,03	– 0,08	4,43	—	—	—
	30. 8.	14:33	16:30	73	4,78	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,77			
15–16	14. 8.	15:03	18:10	60	4,96	503,1	– 0,14	– 0,30	4,52	4,64	0,159	0,079
	28. 8.	15:16	17:22	61	4,61	507,7	+ 0,03	– 0,09	4,55			
	29. 8.	15:15	17:15	72	4,68	507,6	+ 0,03	– 0,08	4,63			
	30. 8.	15:51	17:48	82	4,88	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,87			
16–17	14. 8.	16:03	19:10	60	4,93	503,8	– 0,11	– 0,30	4,52	4,64	0,104	0,046
	22. 8.	16:46	19:20	120	4,97	503,2	– 0,14	– 0,17	4,66			
	28. 8.	16:43	18:49	58	4,61	507,9	+ 0,04	– 0,09	4,55			
	29. 8.	16:24	18:24	66	4,83	507,8	+ 0,03	– 0,08	4,78			
	10. 9.	16:20	17:33	136	4,86	501,8	– 0,19	0	4,67			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
α	Dat.	α	MEZ	Min.	Ionen	Barom.	Korr Barom.	Korr. Leck	Ionen	Mittel	s	E
17–18	28. 8.	17:54	19:50	64	4,62	508,0	+ 0,04	– 0,09	4,57	4,58	0,135	0,078
	29. 8.	17:19	19:19	43	4,50	507,9	+ 0,03	– 0,08	4,45			
	30. 8.	17:21	19:18	70	4,73	508,1	+ 0,05	– 0,06	4,72			
18–19	14. 8.	18:28	21:35	120	5,32	503,8	– 0,11	– 0,30	4,91	4,80	0,098	0,049
	30. 8.	18:22	20:19	53	4,85	508,1	+ 0,04	– 0,06	4,83			
	31. 8.	18:41	20:35	102	4,80	507,3	+ 0,01	– 0,05	4,76			
	10. 9.	18:42	19:55	115	4,89	501,3	– 0,21	0	4,68			
19–20	22. 8.	19:16	21:50	150	5,06	503,2	– 0,14	– 0,17	4,75	—	—	—
20–21	29. 8.	20:33	22:33	145	4,64	508,0	+ 0,04	– 0,08	4,60	4,74	0,135	0,078
	30. 8.	20:55	22:55	176	4,89	508,1	+ 0,04	– 0,06	4,87			
	31. 8.	20:39	22:33	119	4,78	507,3	+ 0,01	– 0,05	4,74			
21–22	22. 8.	21:30	0:04*	108	5,03	503,1	– 0,14	– 0,17	4,72	—	—	—
	10. 9.	21:05	22:18	130	5,04	501,1	– 0,21	0	4,83			
22–23	14. 8.	22:42	1:44*	132	5,07	503,7	– 0,12	– 0,30	4,65	—	—	—
23–24	22. 8.	23:55	2:25*	151	5,08	503,0	– 0,14	– 0,17	4,77	4,76	0,075	0,044
	31. 8.	23:06	0:56*	151	4,72	507,3	+ 0,01	– 0,05	4,68			
	10. 9.	23:41	0:54*	152	5,05	500,9	– 0,22	0	4,83			

Schwankungen auf dem Mönch etwas kleiner als die eingesetzten sind, das Verhältnis nähert sich dann dem für das Jungfraujoch errechneten. Wir erhalten für den Mönch: einer Barometerdifferenz von 1 mm Hg entsprechen 0,037 Ionen, somit 0,9 % des Anteils der Höhenstrahlung.

Der Mittelwert der Gesamtionisation ergibt sich zu $4{,}76 \pm 0{,}08\,J$ für 467 mm Hg, und nach Abzug der Reststrahlung und Reduktion auf 760 mm Hg verbleiben für die Höhenstrahlung auf dem Mönchgipfel $6{,}59 \pm 0{,}13\,J$.

Aus den Werten

$5{,}10\,J$ am Jungfraujoch

und

$6{,}59\,J$ am Mönch

errechnet sich der Schwächungskoeffizient zu $\frac{\mu}{\varrho} = 4{,}96 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

In den Fig. 3 und 4 sind die Einzelwerte (Spalte 10 der Tabellen 1 und 2) für das Jungfraujoch und für den Mönchgipfel eingezeichnet. Als Abszisse die Sternzeit, als Ordinate links die gemessene Ionisation, rechts getrennt in Reststrahlung und Höhenstrahlung auf Innendruck

* Nach Sonnenzeit um einen Tag weiter als das Datum in Spalte 2 angibt.

760 mm Hg bezogen. In Fig. 3 sind die Werte, die am 4. und 9. August gemessen wurden, durch Linien verbunden. Beachtenswert ist der unruhige Gang an beiden Tagen, die meteorologisch von ganz verschiedenem

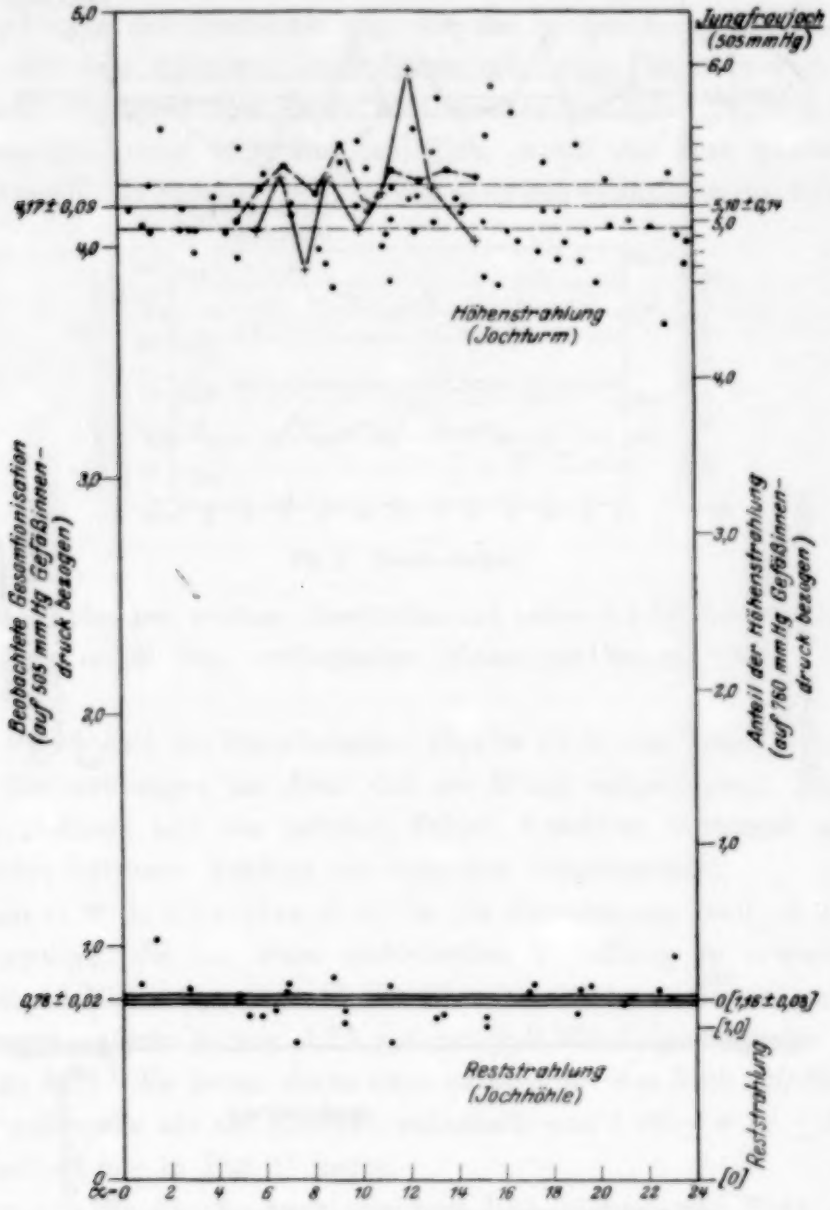


Fig. 3. Jochturm-Einzelwerte.
+——+ 4. August. ●– – –● 9. August.

Typus waren. Doch kann die Strahlung auch sehr ruhig verlaufen. Dies war in der Nacht vom 22. zum 23. August (Fig. 4) der Fall, einer ausgesprochenen Sturmnacht. Jeder Tagesverlauf wurde mit den zugehörigen Wetterdaten verglichen, ohne daß sich ein Zusammenhang ergeben hätte.

Bald schwankt die Strahlung mehr in Fig. 4 an ruhigen Tagen (28. und 29. August) gegenüber dem stürmischen 22. August, bald ist es wie in

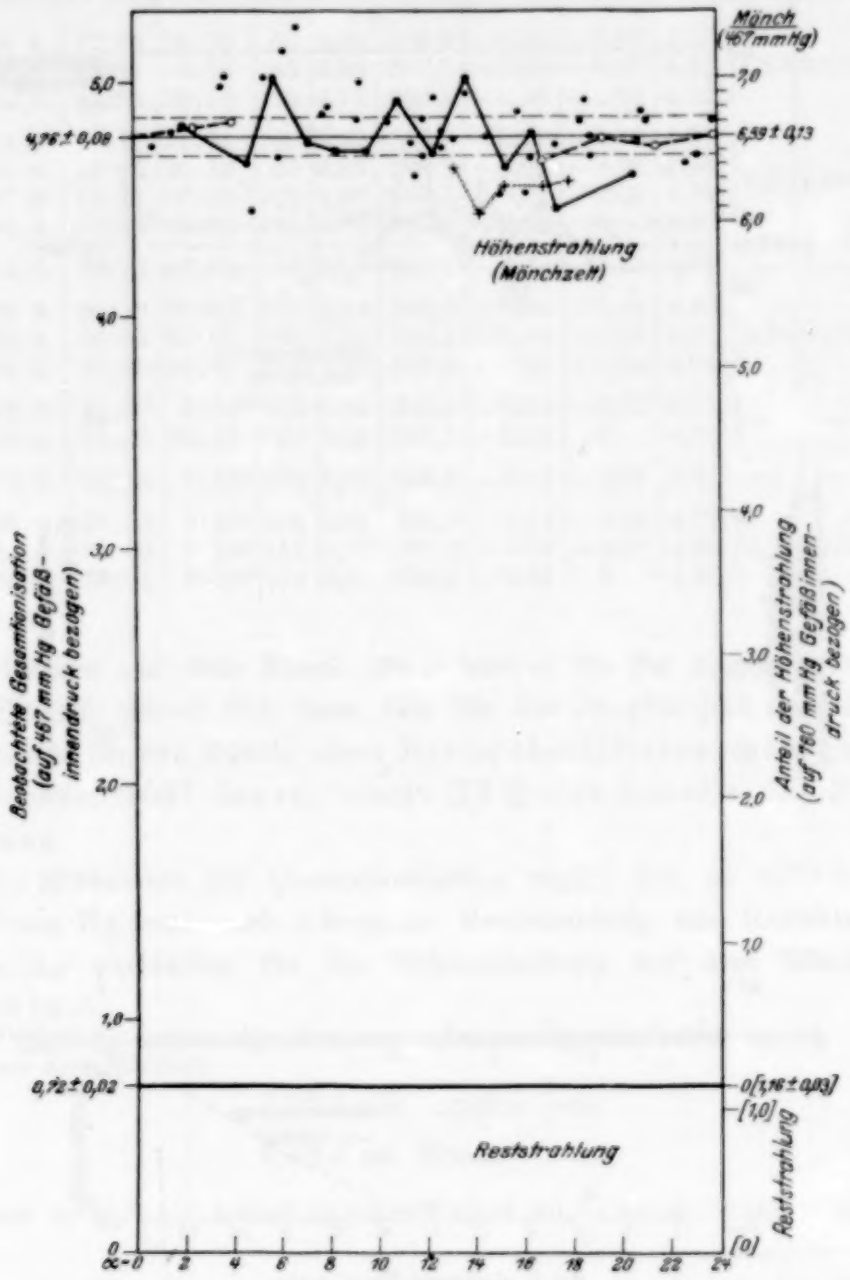


Fig 4 Mönchgipfel-Einzelwerte.

○———○ 22./23. August + ·····+ 28. August. ●·····● 29. August.

Fig. 3, wo sie an ruhigen und unruhigen Tagen (4. bzw. 9. August) stark schwankt. Einwandfreie Resultate können allerdings erst bei gleich langen Beobachtungsintervallen gewonnen werden.

Es ist besonders hervorzuheben, daß diese unregelmäßigen Schwankungen, die mit den meteorologischen Daten nicht in Zusammenhang gebracht werden konnten, um ein beträchtliches die Beobachtungs- und Apparatefehler überschreiten. Um dies anschaulich zu machen, wurden die Einzelwerte der Reststrahlung, wie sie in der Jochhöhle gemessen wurden, mit dem Mittelwert und dessen mittlerem Fehler in Fig. 3 eingezeichnet. Verfasser war Herrn Kolhörster im Jahre 1923 (l. c.) bei den Messungen unter 10 m Eis behilflich, wobei die dort gewonnenen Beobachtungen das Ergebnis zeigten, daß diese Schwankungen die Apparate-

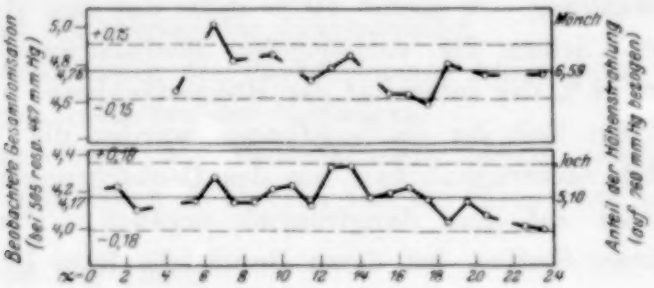


Fig. 5. Stundenmittel.

und Ablesefehler bei weitem übertrafen und unter der Gletscheroberfläche fehlten, wie es in den vorliegenden Messungen wieder zum Ausdruck kommt.

In Fig. 5 sind die Stundenmittel (Spalte 11 in den Tabellen 1 und 2) für die Beobachtungen am Joch und am Mönch aufgetragen. Dazu der Gesamtmittelwert und der mittlere Fehler desselben, bestimmt aus den gewichteten mittleren Fehlern der einzelnen Stundenmittel.

Nach C. V. L. Charlier (l. c.) ist die Schwankung reell, d. h. übertrifft diejenige, die bei einer statistischen Verteilung zu erwarten ist, wenn bei 13 Elementen (Anzahl der Stundenmittel am Mönch) mehr als ein Element außerhalb von $1{,}75 \pm \sigma = \pm 0{,}151\,J$ (gestrichelte Linien in Fig. 5) fällt. Es liegen deren zwei außerhalb. Am Joch (20 Stundenmittel) muß mehr als ein Element außerhalb von $1{,}96 \pm \sigma = \pm 0{,}182\,J$ (gestrichelte Linie in Fig. 5) liegen.

Aus dem Beobachtungsmaterial am Joch können wir nicht auf die Realität der Schwankung schließen. Wir können nur sagen, daß eine systematische Schwankung am Joch kleiner sein muß als 10% der Intensität der Höhenstrahlung und sie wegen der starken Streuung der Einzelwerte verdeckt sein kann.

Am Mönch dagegen liefern uns die beobachteten Werte eine mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit reelle systematische Schwankung,

die in den sternzeitlichen Frühstunden (6 bis 7 Uhr) ihr Maximum und in den sternzeitlichen Abendstunden (16 bis 18 Uhr) ihr Minimum hat.

Die Lage dieser Extreme widerspricht nicht dem im Jahre 1926 von Kolhörster und Verfasser (l. c.) beobachteten Strahlungsverlauf. Damals wurden allerdings noch weitere Extreme gefunden, und es wurden angegeben:

Mönch 1926:	Maxima	1 bis 4,	6 bis 7,	13 bis 17, 21
	Minima		10 bis 11,	19, 23

Wohl aber ist eine Diskrepanz festzustellen in der Größe der Amplitude der Schwankung. Während 1926 dafür auf dem Mönch 25 % gefunden wurden, liefern die vorliegenden Beobachtungen eine größte Amplitude von 11 % der Intensität der Höhenstrahlung.

Während der Zeit der Beobachtungen wurden die Witterungsverhältnisse notiert, nachträglich auch aus den Beobachtungen der meteorologischen Station auf dem Jungfraujoch ergänzt. Die Barogramme entstammen dieser Station, bei deren Durchsicht Herr Dr. Brückmann uns freundlich unterstützt hat. Schneefälle brachten zum Teil doch eine merkbare Strahlungsänderung. So wurde beobachtet

am Joch	20. 7.	15:45	20:32	4,77 J	
		16:53	21:40	4,79 J	
		18:45	23:32	5,77 J	Sturm mit leichtem Schneetreiben
am Mönch	15. 9.	21:17	22:08	5,28 J	
„ „	16. 9.	0:54	1:41	3,92 J	Sturm mit leichtem Schneetreiben
		3:55	4:42	8,93 J	
		6:04	6:51	5,39 J	

Die Ionisationswerte entsprechen dabei den Werten der Spalte 6 in den Tabellen 1 und 2.

Zusammenfassung. Es wurden Strahlungsmessungen mit einem Elektrometer Kolhörsterscher Bauart am Jungfraujoch (3500 m ü. M., 505 mm Hg) und auf dem Mönchgipfel (4100 m ü. M., 467 mm Hg) über dem Eis in den Monaten Juni bis Oktober 1927 ausgeführt.

Nach Abzug der Reststrahlung, die unter 10 m Eis gemessen wurde und 18,5 bzw. 15% der Gesamtionisation ausmacht, wurde die Ionisation, die von der Höhenstrahlung herrührt, gefunden zu 5,10 bzw. 6,59 Ionen. Hieraus bestimmt sich der Schwächungskoeffizient auf Masse 1 bezogen zu $4{,}96 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Die Intensität der Strahlung ändert sich unregelmäßig innerhalb des Beobachtungsintervalls (1 bis 2 Stunden) um Beträge, die zwei- bis dreimal so groß sind wie die Summe der Beobachtungs- und Apparatefehler.

Überdies weisen die sternzeitlichen Stundenmittel am Mönch einen Gang auf, der mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit reell ist und dem 1926 am gleichen Ort beobachteten in seinem Hauptverlauf nicht widerspricht.

Die maximale Amplitude dieses Ganges beträgt am Mönch 11% der Intensität der Höhenstrahlung, gemessen wurde sie 1926 zu 25%. Gegenüber der Verwendung von Zinkgefäßen 1926 hatte der Apparat diesmal Eisenwandungen.

Das Unternehmen erfreute sich der weitgehendsten Unterstützung durch Herrn Prof. L. R. v. Salis, sowie durch den Direktor Herrn K. Liechti und die Organe der Jungfraubahn.

Bei der Ausführung der Beobachtungen waren neun Studenten und Assistenten treue Gefährten des Verfassers.

Die Ausarbeitung des Beobachtungsmaterials erfolgte in enger Fühlungnahme mit Herrn A. Corlin von der Sternwarte in Lund.

Berlin, im Mai 1928.

(Mitteilung aus dem Astronomischen Observatorium Lund.)

Statistische Behandlung der Höhenstrahlungsmessungen.

Von **Axel Corlin** in Lund.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1928.)

In der Einleitung werden einige prinzipielle statistische Bemerkungen angeführt. Im ersten Teil sind unter A, B, C und D die Messungen von E. Steinke in Königsberg, November 1926, von K. Büttner und W. Feld auf der Zugspitze, März 1927, und von W. Kolhörster und G. von Salis auf dem Mönchgipfel, August/September 1926, und im Jochtrichter, September 1926, unter Berücksichtigung der erwähnten statistischen Bemerkungen genau reduziert. Die unkorrigierten Einzelwerte von Steinke und Büttner und die zugehörenden Barometerablesungen werden gemäß der Charlierschen Korrelationsmethode korreliert, und der Korrelationskoeffizient wird in den Messungen von Steinke $= -0{,}814 \pm 0{,}023$, in den Messungen von Büttner $= -0{,}403 \pm 0{,}073$ gefunden. Die Ursachen dieser großen Differenz werden besprochen. Die für Luftdruckschwankungen korrigierten Einzelwerte werden dann nach Sternzeit geordnet und in zwei Serien von stundenlangen Intervallen, welche ein halbes Intervall gegeneinander verschoben sind, zusammengefaßt. Die Dispersion und der mittlere Fehler des Mittels pro Intervall werden berechnet und diskutiert. Die für Luftdruckschwankungen unkorrigierten Mönchgipfelwerte von Kolhörster und von Salis werden für systematische Unterschiede zwischen den verschiedenen Apparaten korrigiert und in ähnlicher Weise zusammengefaßt. — Die Einzelwerte von Steinke und Büttner werden dann in halbtägige Intervalle zusammengefaßt (die Werte von Steinke auch in 6-stündige Intervalle), und aus dem Mittel aller Werte eines solchen Intervalls und dem Mittel der entsprechenden sternzeitlichen Stundenmittelwerte wird die gemeinsame Korrektion der ersteren in bezug auf die letzteren berechnet. Die Korrektionen zeigen mit der Zeit fortlaufende unregelmäßige Schwankungen der Strahlung, welche Schwankungen zweiter Art genannt werden. Sie haben in Steinkes Messungen eine doppelt so große Amplitude, in Büttners Messungen eine ebenso große Amplitude wie die der sternzeitlichen Schwankungen, sind aber in Steinkes Messungen absolut genommen beträchtlich kleiner. Schließlich werden die Einzelwerte auch für diese Schwankungen korrigiert und die so erhaltene Dispersion diskutiert. — Unter E werden die Messungen von Prof. R. A. Millikan in Bolivien im Jahre 1926 besprochen. Die Einzelwerte gelten für zu lange Intervalle, um etwas über die sternzeitlichen Schwankungen mit einiger Sicherheit aussagen zu können. Die Apparate scheinen nicht für Erdstrahlung abgeschirmt gewesen zu sein, und der Schluß von Prof. Millikan aus seiner Zusammenstellung der Werte, daß die Strahlung gleichförmig aus allen Richtungen des Himmels kommt, ist ein Fehlschluß. — Im zweiten Teil werden drei spezielle Probleme der Höhenstrahlung: A. die sternzeitlichen Schwankungen, B. die Schwankungen zweiter Art und C. der Einfluß der Sonne, näher diskutiert. Die Kurven, welche die Mittelwerte pro Sternzeitstunde vereinigen, stimmen in sieben Fällen in der Hauptsache überein. Da eine Übereinstimmung von so weitgehender Art kein Spiel des Zufalls sein dürfte, wird geschlossen, daß die Sternzeitperiode reell ist. Die relative Amplitude der

Schwankungen scheint mit der Höhe abzunehmen, aber nicht in der einfachen Weise, daß eine bestimmte Größe derselben einer bestimmten Höhe entspricht. Die Abnahme der Amplitude bedeutet, daß die Strahlung aus zwei Hauptkomponenten verschiedenen Ursprungs besteht: Eine mehr gleichmäßig verteilte härtere Strahlung aus dem Kosmos überhaupt und eine weichere Strahlung aus bestimmten Zentren des Himmels, welche die Sternzeitperiode verursacht. — Für die Erklärung der Schwankungen zweiter Art werden fünf Möglichkeiten diskutiert. Die weitere Behandlung der Steinkeschen Messungen resultiert in einer Andeutung, daß auch diese Schwankungen einen rein kosmischen Ursprung haben. — Die Untersuchung über einen Einfluß von der Sonne gibt eine negative Antwort.

Einleitung: Einige prinzipielle statistische Bemerkungen. Höhenstrahlungsmessungen stellen die größten Anforderungen nicht nur an die Meßgenauigkeit, sondern auch an die statistische Behandlung des Materials. Die Werte, welche diese Strahlung und ihre Eigenschaften charakterisieren, liegen noch nahe, bisweilen unmittelbar an der Fehlergrenze. Es ist daher von fundamentaler Bedeutung für dieses neue Forschungsgebiet, daß die Behandlung des Materials möglichst eindeutig und übersichtlich geschieht. Dazu sei vorausgeschickt:

1. Große Streuung der Einzelwerte bedeutet nicht notwendig, daß diese überwiegend innerhalb der Fehlergrenze — d. h. im Bereich, wo nur das Fehlergesetz herrscht — liegen, denn die Streuung kann durch eine Zusammenwirkung von speziellen unabhängigen physikalischen Schwankungserscheinungen wesentlich erhöht sein. Fallen dann die Einzelwerte dabei in die Nähe des reinen Fehlergebiets, so wird die Aufgabe, die erwähnten speziellen Schwankungserscheinungen voneinander zu trennen und deutlich zu zeigen, besonders kompliziert. Als einziger und selbstverständlicher Ausweg bleibt in diesem Falle, die Einzelwerte von Anfang an genau nach der verdächtigen Begleiterscheinung (z. B Barometerstand, tägliche Umdrehung des Himmels usw.) zu ordnen, die Korrelation zu bestimmen und hiernach die einzelnen speziellen Schwankungserscheinungen nacheinander zu eliminieren. — Bekanntlich herrscht noch ein Streit über die Abhängigkeit der Höhenstrahlungsintensität von der Sternzeit, und mehrere Autoren wollen darüber etwas aussagen. Trotzdem hat man bisher nur in einem Falle die Einzelwerte einwandfrei nach der Sternzeit geordnet*.

2. Wenn die Streuung groß ist, ist es immer schwierig, die Einzelwerte in der Weise zu Mittelwerten zusammenzufassen, daß die eventuell vorhandenen speziellen Schwankungen klar und übersichtlich hervor-

* W. Kolhörster und G. von Salis, Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 92. In letzter Zeit auch V. F. Hess und O. Mathias.

treten. Man kann die Einzelwerte für das gewählte Zeitintervall (Tag, Stunde usw.) zusammenfassen, jedoch tritt dann leicht eine Inhomogenität der Anzahl auf; oder man kann z. B. immer fünf aufeinanderfolgende Werte zu einem Mittelwert vereinigen, wobei die Homogenität der Anzahl erreicht wird; oder man kann solche Werte, welche mehr als das Doppelte der Dispersion vom Gesamtmittel entfernt sind, gruppenweise zusammenfassen, wobei die Schwankungen am deutlichsten hervortreten. Die beiden letzten Methoden sind jedoch in gewissen Fällen Einwänden für Subjektivismus ausgesetzt. Dies wird aber vermieden, wenn zwei Serien von gleichen Intervallen genommen werden, welche ein halbes Intervall gegeneinander verschoben sind, und dann wird der Einfluß der Inhomogenität der Anzahl pro Intervall auch im wesentlichen eliminiert.

3. Wenn die Abweichung eines Einzelwerts vom Gesamtmittel größer als das Dreifache der Dispersion (oder des mittleren Fehlers des Einzelwerts) ist, so kann man diese Abweichung mit großer Wahrscheinlichkeit als reell (d. h. nicht rein „statistisch“) betrachten. Wenn die Abweichung größer als das Vierfache der Dispersion ist, so muß man dieselbe als praktisch sicher reell betrachten. In der Tat fällt gemäß dem Fehlergesetz nur ein Wert unter 500 außerhalb des Dreifachen der Dispersion und nur ein Wert unter 27000 außerhalb des Vierfachen der Dispersion*. Dieses Kriterium läßt sich mit noch größerer Schärfe auf die Abweichungen der Intervallmittelwerte anwenden: Wenn eine solche Abweichung das Dreifache des mittleren Fehlers des Mittels erreicht, so liegt hier mit großer Wahrscheinlichkeit eine reelle Abweichung vor, und wenn sie das Vierfache dieses Fehlers erreicht, so liegt sicher eine reelle Abweichung vor. Dies ist ein praktisch empfehlenswertes Kriterium (erstes Kriterium), wenn man das Resultat einer einzelnen Messungsreihe beurteilen will.

Es ist aber bekannt, daß verschiedene Messungsreihen über eine physikalische Schwankungserscheinung dieselben Schwankungen geben können, obgleich diese Schwankungen in keinem Fall eine Amplitude von der Größenordnung des dreifachen mittleren Fehlers des Mittels erreichen. Diese Tatsache hat ihre Grund offenbar darin, daß die Schwankungen, wenn sie auch nicht im Gebiet des „mit großer Wahrscheinlichkeit reell“ liegen, schon zum Gebiet des „möglich reell“ gehören. Hierüber entscheidet als „zweites Kriterium“ die Übereinstimmung mehrerer

* C. V. L. Charlier, Vorlesungen über die Grundzüge der mathematischen Statistik, Lund, Verlag Scientia, Tafel 6, S. 20 und S. 25.

Messungsreihen ohne Rücksicht auf die Erfüllung des ersten Kriteriums, da nämlich eine allgemeine Übereinstimmung im Extremenverlauf (auch mit Ausnahmen) dem Fehlergesetz ebenso entgegengesetzt ist wie Schwankungen, die den dreifachen mittleren Fehler übersteigen. Die Anzahl der Übereinstimmungen muß aber relativ groß sein, wenn die Schwankung einfach ist (z. B. nur ein Maximum); und umgekehrt kann diese Anzahl relativ klein sein, wenn die Schwankung mehr kompliziert ist.

„Dispersion" (und „mittlere Fehler des Mittels") ist aber hier insofern mehrdeutig, als man von der Dispersion im Intervall, vom gewichteten Mittel der Intervalldispersionen und von der Gesamtdispersion sprechen kann. Bei der strengen Beurteilung der Abweichung unter zwei Intervallmittelwerten M_1 und M_2 gemäß dem ersten Kriterium muß die Größe

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}$$

(σ_i = Dispersion und N_i = Anzahl im Intervall i) als „mittlerer Fehler der Differenz" eingeführt werden. Wenn mehrere Messungsreihen vorliegen, welche Werte für dieselben Intervalle geben, und also das zweite Kriterium möglich ist, genügt es aber, das gewichtete Mittel der mittleren Fehler allgemein zu benutzen, um nur eine Vorstellung über die Größe der beobachteten Abweichungen vom Gesamtmittel im Vergleich zur Größe der reinen Fehlerabweichungen zu erhalten.

Um eine möglichst sichere Basis für weitere Untersuchungen über den kosmischen Ursprung der Höhenstrahlung* zu erhalten, ist hier zunächst eine genaue Reduktion der mir bisher zugänglichen Messungen über Höhenstrahlung unter Berücksichtigung der erwähnten Gesichtspunkte vorgenommen worden. Der hieran sich anschließenden Diskussion der Ergebnisse ist zunächst nur orientierende Bedeutung beizumessen; sie wurde durchgeführt, um in erster Linie weiteren experimentellen Untersuchungen zugute zu kommen.

Erster Teil:

Reduktion der Messungen von E. Steinke, Königsberg 1926, K. Büttner und W. Feld, Zugspitze 1927, und W. Kolhörster und G. von Salis, Mönchgipfel und Jochtrichter 1926.

A. Die Messungen von E. Steinke, Königsberg 1926**. Unter den für Luftdruckschwankungen korrigierten Einzelwerten (Auflade-

* Vgl. Astron. Nachr. 1927, Nr. 5529 und 1928, Nr. 5566.

** ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

spannung in 58 Minuten) in Tabelle 3 der betreffenden Abhandlung von E. Steinke fällt ein Wert auf, der (13. November 1926, $15^h\ 30^m$ MEZ) etwa das Fünffache der Gesamtdispersion vom Gesamtmittel beträgt. Für diesen Wert muß also eine für die anderen Werte nicht gültige Ursache vorliegen, und dieser Wert wurde daher verworfen. Der Zusammenhang der in Tabelle 2 der betreffenden Abhandlung gegebenen beobachteten Einzelwerte mit den gleichzeitigen Barometerwerten wird am besten mit der von Charlier entwickelten Korrelationsmethode* bestimmt. Man wählt dazu geeignete „provisorische Mittel": 1,960 V/58^m bzw. 755,0 mm für die Aufladespannung und den Barometerstand, und bildet für jeden Wert (E) und den zugehörigen Barometerstand (B) die Differenzen: $x = E - 1{,}960$ und $y = B - 755{,}0$, sowie die Quadrate x^2 und y^2 und das Produkt xy. Alle x, y, x^2, y^2, und xy werden dann summiert, so daß sich für diesen Fall ergibt:

$\Sigma x = +\ 7{,}896$, $\Sigma x^2 = 0{,}899646$, $N =$ (Anzahl Einzelwerte =) 220,
$\Sigma y = -\ 1{,}4$, $\Sigma y^2 = 8658{,}48$, $\Sigma xy = -\ 39{,}5875$.

Nun sind:

$$b_E = \frac{\Sigma x}{N} = +\ 0{,}036, \qquad b_B = \frac{\Sigma y}{N} = -\ 0{,}006,$$

und daraus die genauen Mittelwerte:

$$M_E = 1{,}960 + b_E = 1{,}996, \qquad M_B = 755{,}0 + b_B = 755{,}0,$$

und die Dispersionen:

$$\sigma_E^2 = \frac{\Sigma x^2}{N} - b_E^2 = 0{,}002793, \qquad \sigma_B^2 = \frac{\Sigma y^2}{N} - b_B^2 = 39{,}3567,$$
$$\sigma_E = 0{,}053, \qquad \sigma_B = 6{,}27.$$

Der Korrelationskoeffizient r und sein mittlerer Fehler $\varepsilon(r)$ werden aus den Gleichungen:

$$\sigma_E \cdot \sigma_B \cdot r = \frac{\Sigma xy}{N} - b_E \cdot b_B, \qquad \varepsilon(r) = \frac{1 - r^2}{\sqrt{N}}$$

bestimmt. In diesem Falle wird gefunden:

$$\underline{r = -\ 0{,}814 \pm 0{,}023.}$$

Der wahrscheinlichste Wert E_p für einen Barometerstand B ist

$$E_p = M_E + r \cdot \frac{\sigma_E}{\sigma_B} \cdot (B - M_B),$$

* l. c. S. 85.

und die Korrektion dieses Wertes in bezug auf den mittleren Barometerstand ist also umgekehrt:

$$\Delta_B = -r \cdot \frac{\sigma_E}{\sigma_B}(B - M_B) = +0{,}00688\,(B - M_B).$$

1 mm Änderung des Barometerstandes entspricht also eine Änderung der Aufladung von 0,00688 V/58^m, und dieser Wert ist praktisch identisch mit dem von Steinke angeführten Wert 0,0070 V/58^m (l. c. S. 578). Nach Hinzufügung der weiteren konstanten Korrektion $-5 \cdot 0{,}00688$ auf den Barometerstand 760,0 mm erhalten wir daher dieselben Werte, welche

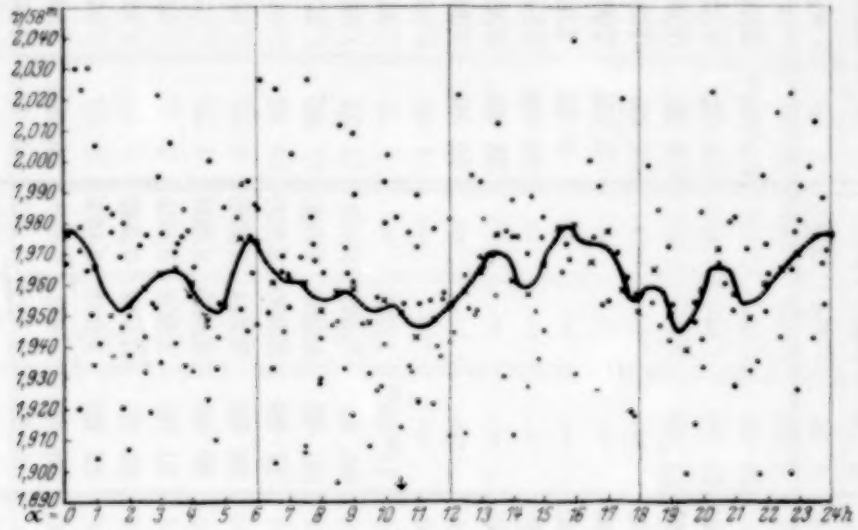


Fig. 1.

von Steinke in seiner Tabelle 3 publiziert sind, und haben dazu den Grad der Korrelation in einem Koeffizienten ausgedrückt. Es wird unten gezeigt, daß dieser Koeffizient in verschiedenen Messungen sehr verschieden sein kann.

Die Einzelwerte aus Steinkes Tabelle 3 sind in nachfolgender Tabelle 1 (E_B) mit zugehörender MEZ und Sternzeit gegeben. Fassen wir dieselben in zwei Serien stundenlanger Intervalle in bezug auf die Sternzeit zusammen, welche ein halbes Intervall gegeneinander verschoben sind, nämlich Serie I: $0^h = 23^h\,31^m - 0^h\,30^m$ usw. und Serie II: $0^h\,30^m = 0^h\,0^m - 0^h\,59^m$ usw., und berechnen für jedes Intervall das Mittel, die Dispersion (wegen der kleinen Anzahl mit $N-1$ statt der sonst möglichen Verkürzung N im Nenner) und den mittleren Fehler, so bekommen wir die in Tabelle 2 gegebenen Resultate. Die Mittelwerte sind in Fig. 1 als Kreuze eingezeichnet, und die Kurve der Figur ist genau zwischen zwei benachbarten Kreuzen gezogen. Die Punkte der

Tabelle 1. Einzelwerte von Steinke in MEZ und Sternzeit.

MEZ	13. November 1926			14. November 1926			15. November 1926			16. November 1926			17. November 1926		
	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$
$9^h\,30^m$	—	—	—	$4^h\,23^m$	—	—	—	—	—	$4^h\,31^m$	1,923	1,961	$4^h\,35^m$	1,947	1,956
1 30	—	—	—	5 23	1,982	1,963	—	—	—	5 31	1,952	1,994	5 35	1,993	2,005
2 30	—	—	—	6 23	1,951	1,937	—	—	—	6 31	1,902	1,948	6 35	1,933	1,948
3 30	—	—	—	7 24	1,969	1,960	—	—	—	7 31	1,906	1,956	7 35	1,908	1,925
4 30	—	—	—	8 24	1,947	1,943	—	—	—	8 32	1,896	1,950	8 36	1,949	1,969
5 30	—	—	—	9 24	1,948	1,940	—	—	—	9 32	1,908	1,959	9 36	1,931	1,947
6 30	—	—	—	10 24	1,982	1,970	—	—	—	10 32	1,864	1,912	10 36	1,914	1,925
7 30	—	—	—	11 24	1,955	1,941	—	—	—	11 32	1,921	1,966	11 36	1,978	1,985
8 30	—	—	—	12 25	2,021	—	—	—	—	12 32	1,912	1,954	12 36	1,963	1,965
9 30	—	—	—	13 25	1,969	—	—	—	—	—	—	—	13 36	1,956	1,954
10 30	—	—	—	—	—	—	$14^h\,29^m$	1,927	—	—	—	—	14 36	1,970	1,963
11 30	—	—	—	—	—	—	15 29	1,978	—	—	—	—	—	—	—
12 30	—	—	—	—	—	—	16 29	2,000	2,000	—	—	—	—	—	—
13 30	$17^h\,21^m$	1,970	?	—	—	—	17 29	2,020	2,020	—	—	—	—	—	—
14 30	18 21	1,998	?	—	—	—	18 29	1,954	1,956	—	—	—	—	—	—
15 30	19 21	—	—	—	—	—	19 30	1,900	1,904	—	—	—	—	—	—
16 30	20 22	2,022	1,985	—	—	—	20 30	1,966	1,972	—	—	—	—	—	—
17 30	21 22	1,971	1,934	—	—	—	21 30	1,932	1,942	—	—	—	—	—	—
18 30	22 22	2,016	1,980	—	—	—	22 30	1,943	1,957	—	—	—	—	—	—
19 30	23 22	1,998	1,963	—	—	—	23 30	—	—	23 34	1,943	1,954	23 38	2,013	1,986
20 30	0 22	2,030	1,996	—	—	—	0 31	1,920	1,942	0 34	1,971	1,979	0 39	2,023	1,994
21 30	1 23	1,985	1,952	—	—	—	1 31	1,937	1,963	1 35	1,977	1,982	1 39	1,983	1,952
22 30	2 23	1,973	1,940	—	—	—	2 31	1,932	1,962	2 35	1,943	1,947	2 39	1,976	1,943
23 30	3 23	2,006	1,978	—	—	—	3 31	1,941	1,975	3 35	1,971	1,979	3 39	1,974	1,939

MEZ	18. November 1926			19. November 1926			20. November 1926			21. November 1926			22. November 1926		
	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$
$0^h\ 30^m$	$4^h\ 39^m$	2,000	1,964	$4^h\ 43^m$	1,910	1,920	$4^h\ 47^m$	1,933	1,930	$4^h\ 51^m$	1,943	1,954	$4^h\ 55^m$	1,954	1,940
1 30	5 39	1,993	1,955	5 43	1,945	1,953	5 47	1,976	1,973	5 51	1,964	1,974	5 55	1,986	1,970
2 30	6 39	2,023	1,984	6 43	1,964	1,971	6 47	1,969	1,965	6 51	1,945	1,955	6 55	—	—
3 30	7 39	2,026	1,985	7 43	1,982	1,987	7 47	1,973	1,968	7 52	1,968	1,977	7 56	1,930	1,910
4 30	8 39	2,011	1,969	8 44	1,933	1,937	8 48	1,972	1,967	8 52	1,964	1,972	8 56	2,009	1,988
5 30	9 40	—	—	9 44	1,926	1,930	9 48	1,956	1,952	9 52	1,927	1,935	9 56	1,980	1,961
6 30	10 40	1,954	1,923	10 44	1,977	1,981	10 48	1,934	1,931	10 52	1,937	1,945	10 56	1,989	1,971
7 30	11 40	1,940	1,915	11 44	1,937	1,941	11 48	1,955	1,953	11 52	1,957	1,965	11 56	1,941	1,925
8 30	12 40	1,952	1,933	12 44	1,995	1,998	12 48	1,950	1,949	12 52	1,951	1,960	12 56	1,965	1,951
9 30	13 40	2,012	1,999	13 44	1,930	1,933	—	—	—	13 53	1,977	1,986	13 57	1,975	1,963
10 30	14 41	1,988	1,981	14 45	1,951	1,954	—	—	—	14 53	1,936	1,945	14 57	1,975	1,965
11 30	15 41	1,964	1,959	15 45	1,973	1,977	—	—	—	15 53	1,968	1,975	15 57	2,039	2,033
12 30	16 41	1,975	1,972	16 45	1,991	1,996	—	—	—	16 53	1,953	1,958	16 57	1,954	1,954
13 30	17 41	1,962	1,962	17 45	1,919	1,925	—	—	—	17 53	1,918	1,920	—	—	—
14 30	18 41	1,984	1,986	18 45	1,947	1,954	—	—	—	—	—	—	18 57	1,953	1,959
15 30	19 41	1,948	1,953	19 46	1,915	1,923	—	—	—	19 54	1,954	1,950	19 58	1,942	1,952
16 30	20 42	1,960	1,968	—	—	—	—	—	—	20 54	1,980	1,973	20 58	1,951	1,965
17 30	—	—	—	21 46	1,935	1,943	21 50	1,900	1,908	21 54	1,995	1,988	21 58	1,951	1,962
18 30	22 42	1,900	1,909	22 46	2,022	2,028	22 50	1,965	1,974	22 54	1,977	1,969	22 58	1,926	1,934
19 30	23 42	1,967	1,977	23 46	1,988	1,992	23 50	1,954	1,964	23 54	1,971	1,962	23 58	1,950	1,955
20 30	0 42	1,965	1,976	0 47	2,030	2,032	0 50	1,950	1,961	0 54	1,934	1,924	0 58	2,005	2,007
21 30	1 43	1,969	1,981	1 47	1,946	1,946	1 51	1,920	1,932	1 55	1,980	1,969	1 59	1,907	1,907
22 30	2 43	1,919	1,931	2 47	1,954	1,952	2 51	1,953	1,965	2 55	2,021	2,010	2 59	1,995	1,991
23 30	3 43	1,976	1,987	3 47	1,934	1,932	3 51	1,985	1,997	3 55	1,978	1,966	3 59	1,957	1,952

MEZ	23. November 1926			24. November 1926			25. November 1926		
	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$	α	E_B	$E_{B,S}$
$0^h\ 30^m$	$4^h\ 59^m$	1,985	1,979	$5^h\ 3^m$	—	—	$5^h\ 7^m$	—	—
1 30	5 59	1,985	1,978	6 3	1,947	1,971	6 7	2,026	2,011
2 30	6 59	1,953	1,945	7 3	1,962	1,985	7 7	2,002	1,980
3 30	8 0	1,943	1,934	8 4	1,929	1,951	8 8	1,964	1,936
4 30	9 0	1,961	1,951	9 4	1,918	1,940	9 8	1,989	1,955
5 30	10 0	1,993	1,982	10 4	1,941	1,964	10 8	2,002	1,972
6 30	11 0	1,972	1,959	11 4	1,922	1,946	11 8	1,954	1,930
7 30	12 0	1,981	1,966	12 4	1,911	1,936	12 8	1,944	1,926
8 30	13 0	1,969	1,953	13 4	1,993	2,019	13 8	1,981	—
9 30	14 1	1,987	1,969	14 5	1,911	1,938	14 9	1,975	—
10 30	15 1	1,982	1,962	15 5	1,945	1,973	—	—	—
11 30	—	—	—	16 5	1,931	1,951	—	—	—
12 30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13 30	—	—	—	18 5	1,956	1,962	—	—	—
14 30	19 1	1,942	1,942	19 5	1,972	1,970	—	—	—
15 30	20 2	1,933	1,938	20 6	1,983	1,974	—	—	—
16 30	21 2	1,927	1,936	21 6	1,981	1,965	—	—	—
17 30	22 2	1,973	1,984	22 6	1,963	1,951	—	—	—
18 30	23 2	1,981	1,995	23 6	1,992	1,983	—	—	—
19 30	0 2	1,977	1,994	0 6	1,967	1,961	—	—	—
20 30	1 2	1,904	1,924	1 6	1,941	1,938	—	—	—
21 30	2 3	1,937	1,960	2 7	1,950	1,950	—	—	—
22 30	3 3	1,935	1,961	3 7	1,977	1,981	—	—	—
23 30	4 3	1,932	1,958	4 7	1,966	1,964	—	—	—

Figur bezeichnen die Einzelwerte. (Ein Wert zu 1,864 V/58^m ist nur mit einem Pfeil angedeutet.) Die Mittelwerte zeigen Maxima zu 0^h, 3^h, 5^h bis 7^h, 13^h bis 17^h und 20^h und ein großes Hauptminimum zu etwa 8^h bis 12^h, alles in wesentlicher Übereinstimmung mit den Resultaten von Kolhörster und von Salis* und von Büttner**. Die Dispersion der Einzelwerte, 0,030 V/58^m, ist hier jedoch beinahe zweimal so groß wie die maximale Abweichung 0,018 V/58^m der Mittelwerte vom Gesamtmittel, und die Abweichung selbst kaum das Doppelte der mittleren Fehler des Mittels 0,0095 V/58^m.

Verfolgt man die Werte einzelner Tage und vergleicht sie mit den entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerten, so scheint die Streuung der Einzelwerte einem anderen Gesetz als dem des reinen Zufalls zu gehorchen. So sind z. B. die Werte E_B für 17. November 19^h MEZ bis 18. November

* Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 92.
** ZS. f. Phys. **45**, 588, 1927.

Tabelle 2.

Serie I					Serie II				
a	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	a	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	10	1,976	0,028	0,008	$0^h\ 30^m$	11	1,979	0,038	0,011
1	11	1,966	0,041	0,012	1 30	11	1,950	0,031	0,009
2	11	1,953	0,026	0,008	2 30	11	1,959	0,030	0,008
3	11	1,964	0,033	0,009	3 30	11	1,966	0,022	0,006
4	10	1,961	0,019	0,006	4 30	10	1,949	0,027	0,008
5	9	1,953	0,030	0,010	5 30	9	1,975	0,017	0,006
6	11	1,974	0,025	0,007	6 30	10	1,961	0,038	0,011
7	10	1,962	0,033	0,010	7 30	11	1,961	0,037	0,011
8	11	1,952	0,036	0,010	8 30	11	1,958	0,034	0,010
9	11	1,959	0,036	0,010	9 30	10	1,948	0,031	0,009
10	10	1,955	0,033	0,010	10 30	11	1,951	0,040	0,011
11	11	1,943	0,035	0,010	11 30	11	1,949	0,020	0,006
12	11	1,953	0,031	0,009	12 30	11	1,958	0,032	0,009
13	11	1,964	0,023	0,007	13 30	9	1,976	0,023	0,007
14	9	1,961	0,033	0,010	14 30	9	1,957	0,027	0,009
15	8	1,966	0,019	0,006	15 30	6	1,978	0,032	0,013
16	6	1,979	0,037	0,015	16 30	6	1,967	0,026	0,011
17	6	1,977	0,025	0,010	17 30	5	1,958	—	—
18	6	1,951	0,030	0,012	18 30	6	1,965	0,021	0,009
19	6	1,950	0,029	0,012	19 30	7	1,939	0,024	0,009
20	8	1,958	0,033	0,012	20 30	7	1,971	0,028	0,011
21	7	1,957	0,022	0,008	21 30	8	1,949	0,032	0,011
22	8	1,960	0,036	0,013	22 30	9	1,965	0,039	0,012
23	8	1,970	0,039	0,014	23 30	10	1,976	0,023	0,007
M_W =		1,961	0,030	0,0097	M_W =		1,961	0,030	0,0094

7^h MEZ systematisch größer, die Werte für 15. November 17^h MEZ bis 16. November 9^h MEZ systematisch kleiner als die entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerte in Tabelle 2. Man könnte diese Unterschiede als systematische Unterschiede der verschiedenen Registrierstreifen deuten (vgl. Artikel in „Nature", 3. März 1928), aber da dasselbe Phänomen sich auch in den Messungen von Büttner zeigt, wie unten erwähnt wird, so ist diese Deutung nicht hinreichend, und wir müssen das Phänomen als Schwankungen einer speziellen Art der Ionisation, wahrscheinlich als Schwankungen der Strahlung selbst, auffassen. Auf die Möglichkeit solcher Schwankungen machte mich Herr Kolhörster schon im Jahre 1927 aufmerksam, indem er mir schrieb, daß er aus seinen weiteren Messungen der Höhenstrahlung den Eindruck gewonnen hätte, daß die Strahlung Schwankungen unterworfen ist, ja sogar „flackert" oder „szintilliert"*.

* Auch erwähnt von Kolhörster in ZS. f. Phys. **48**, 97, 1928.

Das Phänomen wurde von mir zuerst so studiert, daß aus dem Mittel aller Werte während eines halben Tages und aus dem Mittel der entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerte die gemeinsame Korrektion der ersteren in bezug auf die letzteren berechnet und dann die so erhaltenen Korrektionen graphisch dargestellt wurden. Um einen möglichen Unterschied der Intensität für Tageshelligkeit und Nachtdunkel zu erkennen, wurden die halbtägigen Intervalle zwischen 7^h bis 19^h MEZ (Tag) und 19^h bis 7^h MEZ (Nacht) benutzt. Die Kurve dieser Korrektionen zeigte mit der Zeit fortschreitende unregelmäßige Schwankungen von ungefähr demselben Aussehen wie bei der Kurve Fig. 2. Die

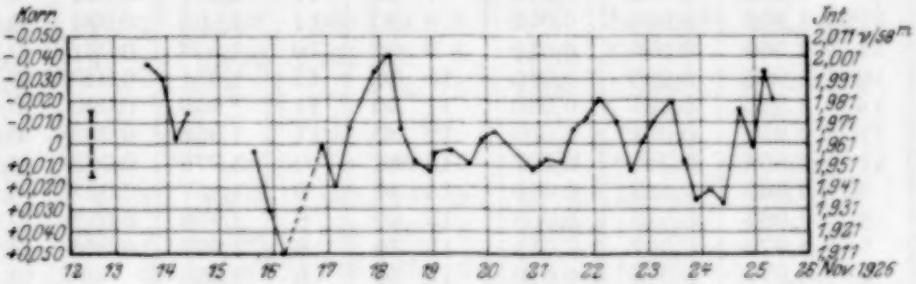


Fig. 2.

Korrektionen zeigten aber keine merkliche Differenz für Tag und Nacht (Tagesintensität im Mittel nur 0,002 V/58^m größer als Nachtintensität).

Dann wurden die Einzelwerte jedes Tages in den Intervallen $1^h\,30^m$ bis $6^h\,30^m$, $7^h\,30^m$ bis $12^h\,30^m$, $13^h\,30^m$ bis $18^h\,30^m$, $19^h\,30^m$ bis $24^h\,30^m$ MEZ in derselben Weise mit den entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerten der Serie I und der Serie II koordiniert und die Korrektionen der ersteren in bezug auf die letzteren berechnet. Gewöhnlich fallen dabei sechs Einzelwerte in ein Intervall; für weniger als vier Werte wurde keine Korrektion berechnet. Zum Beispiel:

13. November 1926.

MEZ	E_B	Mittelwert I	Mittelwert II
$13^h\,30^m$	1,970	1,951	1,965
14 30	1,998	1,950	1,939
15 30	—	—	—
16 30	2,022	1,957	1,949
17 30	1,971	1,960	1,965
18 30	2,016	1,970	1,976
Σ =	9,977	9,803	9,808
$\Sigma M - \Sigma E_B$		— 0,174	— 0,169
Korr. für E_B		— 0,035	— 0,034

Tabelle 3.
Korrektionen in bezug auf die sternzeitlichen Mittelwerte.

Datum	Mittl. MEZ	Serie I	Serie II	Mittel	Datum	Mittl. MEZ	Serie I	Serie II	Mittel
13. Nov.	16	− 0,035	− 0,034	− 0,035	20. Nov.	10	—	—	—
13. „	22	− 0,033	− 0,032	− 0,033	20. „	16	—	—	—
14. „	4	− 0,004	− 0,004	− 0,004	20. „	22	+ 0,011	+ 0,012	+ 0,012
15. „	16	+ 0,006	+ 0,005	+ 0,006	21. „	4	+ 0,007	+ 0,008	+ 0,008
15. „	22	+ 0,029	+ 0,030	+ 0,030	21. „	10	+ 0,010	+ 0,007	+ 0,009
16. „	4	+ 0,053	+ 0,054	+ 0,054	21. „	16	− 0,006	− 0,008	− 0,007
16. „	22	+ 0,003	+ 0,004	+ 0,003	21. „	22	− 0,011	− 0,010	− 0,011
17. „	4	+ 0,019	+ 0,021	+ 0,020	22. „	4	− 0,022	− 0,020	− 0,021
17. „	10	− 0,006	− 0,007	− 0,007	22. „	10	− 0,008	− 0,011	− 0,010
17. „	16	—	—	—	22. „	16	+ 0,014	+ 0,013	+ 0,014
17. „	22	− 0,033	− 0,032	− 0,033	22. „	22	− 0,004	− 0,003	− 0,004
18. „	4	− 0,043	− 0,040	− 0,042	23. „	4	− 0,010	− 0,009	− 0,010
18. „	10	− 0,005	− 0,008	− 0,007	23. „	10	− 0,019	− 0,020	− 0,020
18. „	16	+ 0,006	+ 0,009	+ 0,008	23. „	16	+ 0,008	+ 0,009	+ 0,009
18. „	22	+ 0,011	+ 0,012	+ 0,012	23. „	22	+ 0,027	+ 0,024	+ 0,026
19. „	4	+ 0,003	+ 0,005	+ 0,004	24. „	4	+ 0,021	+ 0,023	+ 0,022
19. „	10	+ 0,004	+ 0,001	+ 0,003	24. „	10	+ 0,026	+ 0,029	+ 0,028
19. „	16	+ 0,010	+ 0,008	+ 0,009	24. „	16	− 0,017	− 0,014	− 0,016
19. „	22	− 0,002	− 0,001	− 0,002	24. „	22	+ 0,005	+ 0,002	+ 0,003
20. „	4	− 0,006	− 0,004	− 0,005	25. „	4	− 0,032	− 0,035	− 0,034

Dies sollte zeigen, ob die Schwankungen bei kürzeren Intervallen auch kürzer werden und vielleicht hauptsächlich aus kurzen Schwankungen von nur einigen Stunden bestehen.

Die so berechneten Korrektionen sind in Tabelle 3 zusammengestellt und auch in Fig. 2 eingezeichnet*. Wie ersichtlich, hat sich das Phänomen nicht in kleinen Variationen von nur sechs Stunden Dauer aufgelöst, sondern die Schwankungen erstrecken sich gewöhnlich über einen Tag oder mehr. Die Amplitude ist etwa zweimal größer als die der sternzeitlichen Schwankungen. Da die Schwankungen aber von ganz unregelmäßiger Natur zu sein scheinen, ist es wahrscheinlich, daß weder die größtmögliche Amplitude noch die größt- oder kleinstmögliche Dauer derselben beobachtet worden ist. Im folgenden werden sie als Schwankungen zweiter Art bezeichnet und im zweiten Teil näher diskutiert.

Die Schwankungen zweiter Art sind unabhängig von den sternzeitlichen Schwankungen, weil sie sich erst nach Elimination der letzteren ergeben haben. Wir können daher die Einzelwerte E_B mit Hilfe der Korrektionen für die Schwankungen zweiter Art korrigieren und dann die Dispersion der so korrigierten Werte in bezug auf die sternzeitlichen

* Vorläufige Notiz in Naturwissensch. **16**, 1928, Heft 25.

Tabelle 4.

Serie I					Serie II				
α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	10	1,974	0,017	0,005	$0^h\ 30^m$	11	1,979	0,031	0,009
1	11	1,966	0,035	0,010	1 30	11	1,950	0,024	0,007
2	11	1,953	0,022	0,006	2 30	11	1,959	0,023	0,007
3	11	1,966	0,023	0,007	3 30	11	1,968	0,020	0,006
4	10	1,965	0,020	0,006	4 30	10	1,953	0,018	0,005
5	9	1,952	0,017	0,006	5 30	9	1,974	0,016	0,005
6	11	1,975	0,022	0,006	6 30	10	1,964	0,022	0,007
7	10	1,964	0,015	0,004	7 30	10	1,963	0,026	0,008
8	11	1,952	0,025	0,007	8 30	11	1,956	0,018	0,005
9	11	1,958	0,016	0,005	9 30	10	1,947	0,011	0,003
10	10	1,957	0,017	0,005	10 30	11	1,952	0,026	0,008
11	11	1,942	0,021	0,006	11 30	11	1,948	0,020	0,006
12	10	1,948	0,023	0,007	12 30	10	1,954	0,021	0,006
13	9	1,965	0,026	0,008	13 30	7	1,972	0,030	0,011
14	7	1,963	0,024	0,009	14 30	7	1,959	0,015	0,006
15	7	1,963	0,012	0,005	15 30	6	1,980	0,027	0,011
16	6	1,982	0,030	0,012	16 30	6	1,971	0,022	0,009
17	5	1,980	0,028	0,013	17 30	4	1,957	—	—
18	5	1,945	0,021	0,009	18 30	5	1,963	—	—
19	6	1,952	0,028	0,011	19 30	7	1,942	0,022	0,008
20	8	1,956	0,020	0,007	20 30	7	1,968	0,014	0,005
21	7	1,955	0,017	0,006	21 30	8	1,947	0,024	0,008
22	8	1,959	0,027	0,009	22 30	9	1,965	0,034	0,011
23	8	1,969	0,036	0,013	23 30	10	1,973	0,016	0,005
$M_W =$		1,961	0,022	0,0072	$M_W =$		1,961	0,022	0,0064

Schwankungen weiter betrachten. Interpolieren wir also zwischen den Korrektionen in Tabelle 3 und korrigieren damit die Werte E_B in Tabelle 1, so bekommen wir die in der letzten Spalte jedes Tages in Tabelle 1 gegebenen Werte $E_{B,\,s}$. Werden diese Werte in genau derselben Weise wie die Werte E_B in Tabelle 2 zusammengefaßt, so erhält man Tabelle 4. Die gewichtete mittlere Dispersion ist 0,022 V/58^m und der entsprechende mittlere Fehler des Mittels 0,0068 V/58^m; die Differenz im Verhältnis zu den früheren Werten ist doch bemerkenswert klein. — Es ist aber klar, daß immer eine gewisse Willkür an dieser Dispersion haftet, denn sie ist auf Grund des willkürlich gewählten Intervalls von sechs Stunden für die Korrektionen berechnet. Nehmen wir deshalb immer größere Intervalle als Basis für die Korrektionen, so muß die so erhaltene Dispersion sich dem ersten Wert 0,030 V/58^m nähern; nehmen wir dagegen immer kleinere Intervalle, so korrigieren wir gleichzeitig auch mehr für die von den Schwankungen zweiter Art unabhängige Dispersion. Trotz dieser Willkür dürften jedoch die hier berechneten Korrek-

tionen die tatsächlichen Schwankungen zweiter Art wenigstens in erster Näherung gut zeigen, weil die Intervalle dafür geeignet gewählt sind. Die von den letzterwähnten Schwankungen unabhängige Dispersion dürfte daher hier approximativ gut bestimmt sein. Wieviel aber von dieser Dispersion zur reinen Fehlerdispersion gehört, und wieviel davon auf die hier unbekannten, vielleicht recht kurzzeitigen Schwankungen („Szintillieren" im gewöhnlichen Sinne) der Strahlung zurückzuführen ist, kann man offenbar erst aus gleichzeitigen Werten von mehreren gleichzeitig registrierenden Apparaten im Vergleich mit der in dieser Weise berechneten Dispersion entscheiden. Gleichzeitige Registrierungen mehrerer Apparate erscheinen also notwendig, wenn man sich überhaupt eine richtige Vorstellung über die „Meßfehler" machen will.

B. Die Messungen von K. Büttner und W. Feld, Zugspitze 1927*. Die für Luftdruckschwankungen unkorrigierten Einzelwerte (Ionenpaar pro Kubikzentimeter und Sekunde nach Abzug für den „Restgang") des Apparats A in Büttners Tabelle 1 sind hier in Tabelle 5 mit zugehörigen Barometerablesungen, MEZ und Sternzeit gegeben (E). Diese Werte und die zugehörigen Barometerablesungen wurden in der oben beschriebenen Weise korreliert. Mit den provisorischen Mitteln 5,7 J bzw. 522,0 mm ergaben sich:

$$\Sigma x = +\,12{,}4, \quad \Sigma x^2 = 12{,}44 \quad N = 133,$$
$$\Sigma y = +\,45{,}4, \quad \Sigma y^2 = 1243{,}18, \quad \Sigma xy = -\,43{,}11,$$
$$M_E = 5{,}79\,J, \quad \sigma_E = 0{,}29\,J, \quad M_B = 522{,}34\,\text{mm}, \quad \sigma_B = 3{,}04\,\text{mm},$$
$$r = -\,0{,}403 \pm 0{,}073, \quad \Delta_B = +\,0{,}0386\,(B - M_B).$$

Der Korrelationskoeffizient ist bemerkenswert kleiner als in Steinkes Messungen. Hierzu tragen wahrscheinlich drei Ursachen bei: 1. Die Zenitausblendung in Steinkes Messungen, 2. die größeren Beobachtungsfehler in Büttners Messungen, 3. die prozentual größere Amplitude der sternzeitlichen Schwankungen in Büttners Messungen (vgl. zweiter Teil). Es wäre also wünschenswert, daß man in verschiedenen Höhen mit demselben Apparat und derselben Zenitausblendung beobachtet, so werden die beiden ersten Ursachen eliminiert, und dann kann man den Korrelationskoeffizienten als eine unabhängige Kontrolle der eventuellen Differenz der Sternzeitamplitude heranziehen.

Die mit Δ_B korrigierten Einzelwerte sind in der fünften Spalte (E_B) jedes Tages in Tabelle 5 gegeben. Da die Korrektionen mit zwei Dezimalen bestimmbar sind, so habe ich auch die Einzelwerte mit zwei

* ZS. f. Phys. **45**, 588, 1927.

Tabelle 5. Einzelwerte von Büttner in MEZ und Sternzeit.

MEZ	α	E	B	E_B	$E_{B,S}$
		1. März.			
$16^t\ 0^m$	$2^h\ 18^m$	5,5	25,6	5,62	?
17 0	3 18	6,1	25,5	6,22	6,20
18 0	4 18	5,9	25,6	6,02	6,00
19 30	5 48	5,6	25,7	5,73	5,71
21 0	7 18	5,7	25,9	5,83	5,81
23 0	9 19	5,6	25,8	5,73	?
		2. März.			
11 0	21 21	5,1	25,6	5,22	?
12 30	22 51	5,6	25,5	5,72	5,97
14 0	0 21	5,6	26,0	5,74	5,94
15 30	1 52	5,6	26,2	5,74	5,89
19 0	5 22	5,6	27,1	5,78	5,80
23 0	9 23	5,9	27,3	6,09	6,01
		3. März.			
0 30	10 53	5,5	26,9	5,67	5,58
2 0	12 23	5,6	26,5	5,75	5,64
3 30	13 54	5,6	26,2	5,74	5,62
5 0	15 24	6,0	25,8	6,13	6,00
6 30	16 54	5,6	25,2	5,71	5,57
8 30	18 54	5,7	24,7	5,79	5,63
9 30	19 55	5,7	24,5	5,78	5,60
11 0	21 25	6,1	24,5	6,18	5,96
13 0	23 25	6,3	24,2	6,37	6,13
20 30	6 56	6,0	25,0	6,10	5,98
22 30	8 57	5,5	25,1	5,60	5,52
		4. März.			
0 0	10 27	5,7	25,2	5,82	5,78
1 30	11 57	5,6	25,3	5,71	5,68
3 0	13 28	5,5	25,0	5,60	5,62
8 0	18 28	5,3	25,9	5,43	5,51
9 30	19 59	5,3	26,0	5,44	5,50
11 0	21 29	5,6	26,2	5,74	5,77
14 0	0 29	6,5	26,3	6,65	6,65
15 0	1 29	5,6	26,3	5,75	5,74
20 0	6 30	5,2	26,4	5,35	5,32
21 0	7 30	6,0	26,4	6,15	6,14
22 30	9 1	5,6	26,3	5,75	5,77
		5. März.			
0 0	10 31	5,6	26,2	5,74	5,80
1 0	11 31	5,5	25,9	5,63	5,71
2 30	13 1	5,7	25,6	5,82	5,88
4 0	14 32	5,3	25,3	5,41	5,44
5 30	16 2	5,6	24,8	5,69	5,71
7 0	17 32	5,9	24,3	5,97	5,97
8 0	18 32	5,9	24,0	5,96	5,95
10 0	20 33	5,2	24,0	5,26	5,23
11 30	22 3	6,0	23,4	6,04	6,00
13 0	23 33	6,3	22,7	6,31	6,26

MEZ	a	E	B	E_B	$E_{B,S}$
		5. März (Fortsetzung).			
$14^t\ 30^m$	$1^h\ 3^m$	5,9	22,4	5,90	5,85
16 0	2 34	5,9	22,1	5,89	5,84
17 30	4 4	5,5	21,6	5,47	5,41
19 0	5 34	5,9	21,4	5,86	5,80
20 30	7 4	6,2	20,6	6,13	6,08
22 0	8 35	6,1	20,4	6,02	6,02
		6. März.			
0 0	10 35	5,8	20,7	5,73	5,79
1 0	11 35	5,3	20,6	5,23	5,32
2 30	13 5	5,3	20,1	5,21	5,33
4 0	14 36	5,7	19,8	5,60	5,78
7 0	17 36	5,8	19,6	5,69	5,94
9 30	20 7	5,3	19,9	5,20	5,41
11 30	22 7	5,8	20,0	5,71	5,88
13 30	0 7	6,0	20,1	5,91	6,06
15 30	2 8	5,8	20,4	5,72	5,86
17 30	4 8	5,5	20,4	5,42	5,55
19 30	6 8	5,8	20,7	5,74	5,86
21 0	7 38	5,9	20,8	5,84	5,95
23 30	10 9	5,6	20,6	5,53	5,63
		7. März.			
0 0	10 39	5,6	20,6	5,53	5,62
1 30	12 9	5,5	20,5	5,42	5,51
3 30	14 10	5,7	20,0	5,61	5,69
5 0	15 40	6,1	19,8	6,00	6,08
7 30	18 10	5,7	19,7	5,60	5,67
9 30	20 11	5,9	19,6	5,79	5,85
11 30	22 11	5,5	19,7	5,40	5,45
13 30	0 11	5,6	19,3	5,48	5,52
15 0	1 41	6,5	19,0	6,37	6,41
16 30	3 12	6,1	18,6	5,95	5,98
18 30	5 12	5,9	18,5	5,75	5,78
20 30	7 12	5,8	18,2	5,64	5,66
22 30	9 13	6,0	18,1	5,83	5,85
		8. März.			
0 30	11 13	6,0	18,0	5,83	5,85
2 30	13 13	5,9	17,4	5,71	5,74
12 30	23 15	5,7	18,5	5,55	5,60
14 30	1 15	6,4	18,1	6,24	6,28
16 30	3 16	6,2	18,0	6,03	6,03
18 30	5 16	5,6	18,1	5,44	5,39
20 30	7 16	6,1	18,1	5,94	5,84
22 30	9 17	6,1	18,1	5,94	5,80
		9. März.			
0 0	10 47	6,1	18,1	5,93	5,77
2 30	13 17	6,0	18,1	5,83	5,66
6 30	17 18	6,2	18,4	6,05	5,90
8 30	19 18	6,2	19,0	6,07	5,92

MEZ	α	E	B	E_B	$E_{B,S}$
	9. März (Fortsetzung).				
$10^t\ 30^m$	$21^h\ 19^m$	5,9	19,4	5,78	5,64
12 0	22 49	6,0	19,6	5,89	5,77
13 30	0 19	6,1	19,8	6,00	5,89
15 30	2 20	6,2	19,8	6,10	6,02
17 30	4 20	5,8	19,9	5,70	5,66
19 30	6 20	6,0	19,9	5,90	5,89
21 0	7 50	6,0	19,6	5,89	5,88
22 30	9 21	5,7	19,3	5,57	5,57
23 30	10 21	5,6	19,0	5,47	5,47
	10. März.				
0 30	11 21	6,0	18,5	5,85	5,86
2 30	13 21	5,9	17,7	5,72	5,72
4 30	15 22	6,3	17,5	6,02	6,00
6 30	17 22	6,0	17,6	5,82	5,78
8 30	19 22	6,2	18,1	6,04	6,00
10 30	21 23	6,2	18,3	6,05	6,04
12 30	23 23	5,7	18,7	5,55	5,58
15 0	1 54	5,8	19,0	5,67	5,71
16 0	2 54	5,6	19,5	5,48	5,52
17 30	4 24	6,0	20,2	5,91	5,95
19 0	5 54	6,0	21,0	5,95	5,99
21 0	7 54	6,0	21,8	5,98	5,99
23 0	9 55	5,7	22,3	5,70	5,66
	11. März.				
1 30	12 25	5,6	22,5	5,60	5,51
3 30	14 26	6,2	22,5	6,20	6,07
6 0	16 56	5,7	22,7	5,71	5,53
7 30	18 26	5,8	23,0	5,82	5,63
9 30	20 27	5,9	23,5	5,94	5,75
12 0	22 57	6,0	23,9	6,06	5,86
14 30	1 27	6,3	23,9	6,36	6,18
16 30	3 28	5,9	24,0	5,96	5,82
18 30	5 28	5,7	24,2	5,77	5,68
20 0	6 58	5,5	24,3	5,57	5,52
21 30	8 29	6,2	24,4	6,28	6,25
23 30	10 29	5,5	23,6	5,55	5,58
	12. März.				
1 30	12 29	5,4	24,7	5,48	5,55
4 0	15 0	5,9	24,6	5,98	6,07
6 30	17 30	5,4	24,6	5,48	5,58
8 30	19 30	5,7	25,1	5,80	5,91
10 30	21 31	5,5	25,8	5,63	5,76
12 30	23 31	5,8	25,7	5,92	6,07
14 0	1 1	5,2	25,7	5,33	5,48
15 0	2 2	5,7	25,8	5,83	5,97
17 30	4 32	5,3	25,8	5,43	5,55
19 30	6 32	5,7	25,6	5,82	5,92
21 30	8 33	6,1	25,4	6,21	?

Tabelle 6.

Serie I					Serie II				
a	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	a	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	7	6,00	0,38	0,14	$0^h\ 30^m$	6	6,02	0,42	0,17
1	5	5,92	—	—	1 30	7	5,86	0,35	0,13
2	7	5,86	0,27	0,10	2 30	6	5,77	0,22	0,09
3	6	5,92	0,24	0,10	3 30	4	6,04	—	—
4	5	5,70	—	—	4 30	6	5,66	0,26	0,11
5	5	5,63	—	—	5 30	7	5,75	0,16	0,06
6	6	5,91	0,28	0,11	6 30	6	5,75	0,26	0,11
7	8	5,90	0,22	0,08	7 30	8	5,92	0,17	0,06
8	4	6,00	—	—	8 30	4	6,03	—	—
9	9	5,86	0,22	0,07	9 30	7	5,80	0,17	0,06
10	5	5,61	—	—	10 30	9	5,66	0,16	0,06
11	7	5,75	0,13	0,05	11 30	5	5,65	—	—
12	7	5,54	0,18	0,07	12 30	4	5,56	—	—
13	6	5,65	0,23	0,09	13 30	7	5,66	0,21	0,08
14	3	**5,76**	—	—	14 30	4	5,70	—	—
15	5	5,83	—	—	15 30	4	6,03	—	—
16	2	**5,80**	—	—	16 30	3	**5,85**	—	—
17	5	5,75	—	—	17 30	5	5,80	—	—
18	5	5,70	—	—	18 30	5	5,72	—	—
19	5	5,93	—	—	19 30	5	5,83	—	—
20	5	5,65	—	—	20 30	4	5,55	—	—
21	6	5,70	0,40	0,16	21 30	6	5,77	0,34	0,14
22	4	5,70	—	—	22 30	6	5,80	0,25	0,10
23	6	5,86	0,32	0,13	23 30	5	5,94	—	—
$M_W =$		5,79	0,26	0,10	$M_W =$		5,79	0,24	0,09

Dezimalen korrigiert, um die Luftdruckschwankungen genauer zu berücksichtigen. Werden die so korrigierten Einzelwerte in genau derselben Weise wie die Steinkeschen Werte in Tabelle 2 zusammengefaßt, so erhält man die in Tabelle 6 gegebenen Resultate. In drei Fällen sind weniger als vier Werte pro Intervall vorhanden, und hier ist daher das Mittel aus drei Stunden genommen und mit fetten Ziffern gedruckt. (In mehreren Intervallen sind weniger als sechs Werte vorhanden, und da einer Dispersionsberechnung für $N - 1$ weniger als fünf keine Bedeutung beizumessen ist, so ist in diesen Fällen keine Dispersionsberechnung ausgeführt. Es ist klar, daß auch die hier berechneten Dispersionen unsicher sind; es gilt aber nur die Größenordnung zu bestimmen.) Die Einzelwerte, die Mittelwerte und die Mittelwertskurve sind in Fig. 3 eingezeichnet. Die Kurve unterscheidet sich nur unwesentlich von der in Büttners Abhandlung gegebenen Kurve. Die gewichtete Dispersion pro Stunde ist $0{,}25\,J$, und der entsprechende mittlere Fehler des Mittels ist $0{,}10\,J$. Die maximale Abweichung der Mittelwerte vom Gesamt-

mittel 0,24 J ist also etwa $2^1/_2$ mal so groß wie der mittlere Fehler des Mittels.

Auch hier merkt man leicht, daß die für Luftdruckschwankungen korrigierten Einzelwerte im Verhältnis zu den entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerten oft systematisch zu hoch oder zu klein sind. Wird die gemeinsame Korrektion aller Einzelwerte in halbtägigen Intervallen

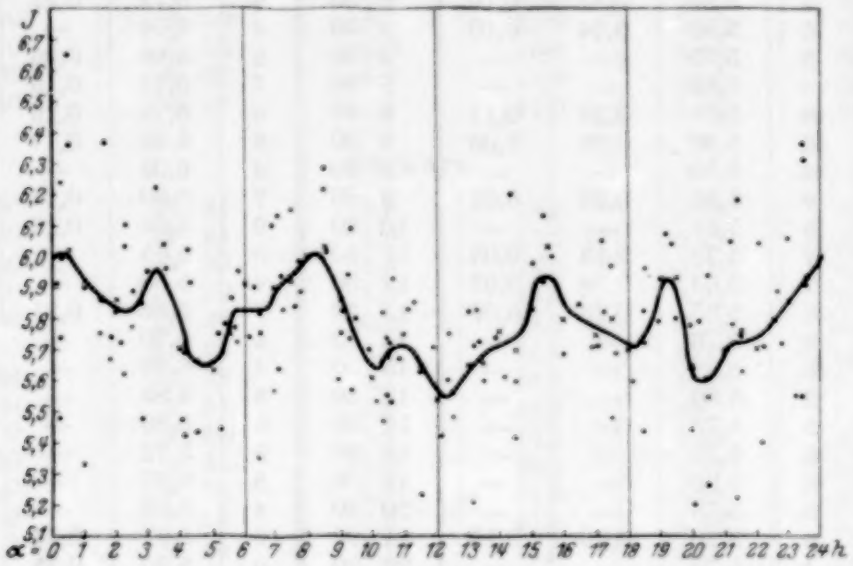


Fig. 3.

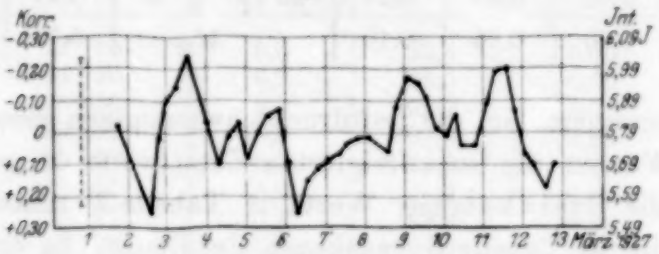


Fig. 4.

in bezug auf die entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerte berechnet, und verlegt man die Intervalle einmal so, daß sie sich mit Tageshelligkeit (7^h bis 19^h, Mitte: 13^h MEZ) und Nachtdunkel (19^h bis 7^h, Mitte: 1^h MEZ) ungefähr decken, und dann so, daß sie sechs Stunden im Verhältnis zu diesen Intervallen verschoben sind (Mitte: 7^h bzw. 19^h MEZ), so bekommen wir die in Tabelle 7 zusammengestellten Korrektionen. Die Anzahl der Werte pro Intervall ist im allgemeinen sechs bis acht; wo also weniger als vier Werte vorhanden sind, ist keine Korrektion berechnet. Die Korrektionen sind auch in Fig. 4 graphisch aufgetragen, und sie zeigen mit der Zeit fortschreitende unregelmäßige Schwankungen der Ionisation, ähnlich den in Steinkes Werten gefundenen Schwankungen. Die Ab-

Tabelle 7.
Korrektionen in bezug auf die sternzeitlichen Mittelwerte.

Datum	Mittl. MEZ	Serie I	Serie II	Mittel	Datum	Mittl. MEZ	Serie I	Serie II	Mittel
1. März	19	± 0,00	— 0,03	— 0,02	7. März	19	+ 0,01	+ 0,02	+ 0,02
2. „	15	+ 0,25	+ 0,25	+ 0,25	8. „	1	+ 0,04	± 0,00	+ 0,02
2. „	19	+ 0,02	+ 0,01	+ 0,02	8. „	7	—	—	—
3. „	1	— 0,11	— 0,08	— 0,10	8. „	13	+ 0,02	+ 0,10	+ 0,06
3. „	7	— 0,18	— 0,09	— 0,14	8. „	19	— 0,09	— 0,06	— 0,08
3. „	13	— 0,25	— 0,22	— 0,24	9. „	1	— 0,16	— 0,17	— 0,17
3. „	19	—	—	—	9. „	7	— 0,15	— 0,15	— 0,15
4. „	1	— 0,05	— 0,01	— 0,03	9. „	13	— 0,08	— 0,13	— 0,11
4. „	7	+ 0,06	+ 0,14	+ 0,10	9. „	19	+ 0,03	— 0,04	— 0,01
4. „	13	— 0,01	+ 0,03	+ 0,01	10. „	1	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,01
4. „	19	— 0,01	— 0,06	— 0,03	10. „	7	— 0,08	— 0,03	— 0,05
5. „	1	+ 0,09	+ 0,06	+ 0,08	10. „	13	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,04
5. „	7	+ 0,01	— 0,01	± 0,00	10. „	19	+ 0,05	+ 0,03	+ 0,04
5. „	13	— 0,03	— 0,07	— 0,05	11. „	1	— 0,09	— 0,09	— 0,09
5. „	19	— 0,04	— 0,08	— 0,06	11. „	7	— 0,18	— 0,19	— 0,19
6. „	1	+ 0,09	+ 0,09	+ 0,09	11. „	13	— 0,20	— 0,19	— 0,20
6. „	7	+ 0,24	+ 0,25	+ 0,25	11. „	19	— 0,08	— 0,05	— 0,07
6. „	13	+ 0,16	+ 0,14	+ 0,15	12. „	1	+ 0,05	+ 0,08	+ 0,07
6. „	19	+ 0,16	+ 0,09	+ 0,12	12. „	7	+ 0,08	+ 0,11	+ 0,10
7. „	1	+ 0,10	+ 0,08	+ 0,09	12. „	13	+ 0,18	+ 0,16	+ 0,17
7. „	7	+ 0,05	+ 0,09	+ 0,07	12. „	18	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,10
7. „	13	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,04					

weichung vom Gesamtmittel kann über zwei Tage dauern und hat eine maximale Amplitude von der Größe der Sternzeitamplitude. — Das Mittel aller Korrektionen während Tageshelligkeit ist + 0,010, während Nachtdunkel — 0,003; die Differenz dürfte jedoch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Interpolieren wir zwischen den Korrektionen in Tabelle 7 und korrigieren damit die Werte E_B, so bekommen wir die in der sechsten Spalte jedes Tages in Tabelle 5 gegebenen Werte $E_{B,s}$. Werden diese genau so wie die Werte E_B in Tabelle 6 zusammengefaßt, so geben sie die in Tabelle 8 enthaltenen Resultate. Die hieraus folgende Dispersion ist 0,21 J, der entsprechende mittlere Fehler des Mittels 0,08 J, und die maximale Abweichung der stündlichen Mittelwerte vom Gesamtmittel ist also das Dreifache dieser mittleren Fehler.

C. Die Messungen von W. Kolhörster und G. von Salis Mönchgipfel 1926*. Die Messungen sind mit drei Apparaten: Nr. 8 (Zinkgefäß), Nr. 10 (Zinkgefäß mit Wolframeinlage) und Nr. 11 (Bleigefäß), ausgeführt worden. Die mir freundlichst gesendeten Einzelwerte

* Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 96.

Tabelle 8.

Serie I					Serie II				
α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	7	6,06	0,35	0,13	$0^h\ 30^m$	6	6,04	0,37	0,15
1	5	5,91	—	—	1 30	7	5,91	0,33	0,12
2	7	5,92	0,26	0,10	2 30	6	5,80	0,20	0,08
3	6	5,90	0,23	0,09	3 30	4	6,01	—	—
4	5	5,71	—	—	4 30	6	5,69	0,24	0,10
5	5	5,64	—	—	5 30	7	5,74	0,18	0,07
6	6	5,76	0,24	0,10	6 30	6	5,75	0,27	0,11
7	8	5,87	0,21	0,07	7 30	8	5,92	0,15	0,05
8	4	6,02	—	—	8 30	3	5,86	—	—
9	8	5,78	0,18	0,06	9 30	7	5,77	0,14	0,05
10	5	5,62	—	—	10 30	9	5,67	0,12	0,04
11	7	5,75	0,11	0,04	11 30	5	5,68	—	—
12	7	5,56	0,13	0,05	12 30	4	5,55	—	—
13	6	5,66	0,18	0,07	13 30	7	5,65	0,17	0,06
14	3	**5,76**	—	—	14 30	4	5,74	—	—
15	5	5,86	—	—	15 30	4	6,04	—	—
16	2	**5,79**	—	—	16 30	3	**5,84**	—	—
17	5	5,67	—	—	17 30	5	5,83	—	—
18	5	5,74	—	—	18 30	5	5,68	—	—
19	5	5,88	—	—	19 30	5	5,79	—	—
20	5	5,62	—	—	20 30	4	5,56	—	—
21	5	5,73	—	—	21 30	5	5,83	—	—
22	4	5,77	—	—	22 30	6	5,82	0,20	0,08
23	6	5,82	0,21	0,09	23 30	5	5,93	—	—
$M_W =$		5,79	0,21	0,08	$M_W =$		5,79	0,21	0,08

(Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde nach Abzug für den „Restgang") nebst Daten, MEZ und Sternzeit sind für jeden Apparat in Tabelle 9 zusammengestellt. Am 12. September 1926 wurde mit den Apparaten 10 und 11 gleichzeitig beobachtet, und sechs gleichzeitige Werte wurden erhalten. Hieraus läßt sich die Korrektion der Werte des Apparats 11 in bezug auf die des Apparats 10 zu $+ 1{,}55\ J$ berechnen. In der fünften Spalte der Tabelle 9 sind die mit dieser Korrektion verbesserten Werte des Apparats 11 unter E_{10} gegeben. Leider hat man nicht gleichzeitig mit Apparat 8 und den anderen Apparaten beobachtet. Folgende Werte des Apparats 8 (in laufender Folge aus Tabelle 9): 6,1, 8,2, 7,6, 7,3, 6,5, 9,5, 9,2 und 7,6, sind aber sternzeitlich gleichzeitig binnen einer halben Stunde mit mindestens zwei Werten der Apparate 10 und 11 (reduziert auf Apparat 10), und hieraus läßt sich also die gemeinsame Korrektion der ersteren in bezug auf die letzteren zu $+ 0{,}7\ J$ berechnen. Die mit dieser Korrektion verbesserten Werte des Apparats 8 sind ebenfalls in der fünften Spalte der Tabelle 9 unter E_{10} gegeben. Es ist

Tabelle 9.

Einzelwerte der Mönchgipfelbeobachtungen in MEZ und Sternzeit.

Datum	MEZ	α	E	E_{10}
	Apparat 8 (Zink)			
25. Aug.	$2^h\ 8^m$	$23^h\ 50^m$	6,1	6,8
25. „	3 31	1 13	8,2	8,9
25. „	5 1	2 44	7,6	8,3
25. „	6 50	4 3	7,3	8,0
25. „	10 11	7 55	8,8	9,5
25. „	11 28	9 12	6,3	7,0
25. „	12 38	10 22	6,8	7,5
25. „	13 52	11 46	6,5	7,2
25. „	15 16	13 0	9,5	10,2
25. „	16 44	14 29	8,4	9,1
25. „	18 10	15 55	10,0	10,7
25. „	19 45	17 27	8,5	9,2
25. „	21 44	19 26	6,3	7,0
25. „	23 23	21 9	9,2	9,9
26. „	0 37	22 23	7,6	8,3
	Apparat 10 (Wolfram)			
19. Aug.	22 27	19 48	8,3	—
19. „	23 55	21 17	8,1	—
20. „	0 55	22 17	8,3	—
20. „	1 56	23 18	8,4	—
20. „	3 4	0 27	10,7	—
20. „	4 3	1 26	8,3	—
20. „	5 15	2 38	8,2	—
20. „	6 28	3 51	9,1	—
20. „	7 44	5 7	8,8	—
20. „	9 4	6 28	10,5	—
20. „	10 41	8 5	8,3	—
20. „	12 7	9 31	8,5	—
20. „	13 16	10 40	6,3	—
20. „	14 32	11 57	8,2	—
20. „	15 45	13 10	8,3	—
20. „	17 17	14 42	7,9	—
20. „	18 57	16 22	9,8	—
21. „	6 38	4 5	6,7	—
21. „	7 54	5 21	7,5	—
21. „	9 16	6 44	7,1	—
21. „	10 40	8 8	8,3	—
12. Sept.	9 47	8 41	9,4	—
12. „	10 52	9 47	7,2	—
12. „	11 54	10 49	7,9	—
12. „	12 37	11 32	9,4	—
12. „	13 22	12 17	9,5	—
12. Sept.	$14^h\ 8^m$	$13^h\ 3^m$	10,2	—
12. „	14 48	13 43	9,8	—
12. „	15 27	14 23	8,7	—
12. „	16 28	15 24	9,5	—
14. „	19 2	18 6	8,6	—
14. „	21 26	20 30	9,8	—
14. „	23 7	22 11	9,6	—
15. „	0 46	23 51	7,9	—
15. „	2 19	1 24	8,0	—
17. „	22 14	21 30	7,0	—
17. „	23 7	22 23	9,0	—
18. „	0 17	23 33	8,2	—
18. „	0 52	0 9	7,6	—
18. „	1 43	1 0	10,4	—
18. „	2 19	1 36	10,2	—
18. „	2 51	2 8	10,6	—
18. „	3 38	2 55	8,5	—
	Apparat 11 (Blei)			
12. Sept.	9 48	8 42	6,8	8,3
12. „	10 24	9 18	8,1	9,6
12. „	11 54	10 49	6,2	7,7
12. „	13 54	12 49	7,2	8,7
12. „	14 6	13 1	8,0	9,5
12. „	14 47	13 42	8,3	9,8
12. „	15 30	14 26	8,7	10,2
12. „	16 30	15 26	8,2	9,7
15. „	14 23	13 30	8,1	9,6
15. „	16 25	15 32	9,3	10,8
15. „	17 28	16 35	8,1	9,6
15. „	18 44	17 52	8,4	9,9
15. „	19 40	18 48	6,4	7,9
15. „	20 5	19 13	8,1	9,6
15. „	20 54	20 2	7,0	8,5
15. „	22 42	21 50	8,8	10,3
15. „	23 5	22 13	6,7	8,2
16. „	0 1	23 10	6,5	8,0
16. „	1 0	0 9	8,7	10,2
16. „	1 45	0 54	8,0	9,5
16. „	3 19	2 28	7,2	8,7
16. „	4 50	3 59	8,0	9,5
16. „	5 14	4 23	7,4	8,9
16. „	6 56	6 6	8,5	10,0
16. „	7 45	6 55	9,4	10,9

deutlich, daß wir dabei die Werte des Apparats 8 auch für eine eventuelle Differenz, durch die Schwankungen zweiter Art verursacht, korrigiert haben. Beobachtungen des Barometerstandes sind nicht angestellt.

Tabelle 10.

Serie I					Serie II				
α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	6	8,6	1,5	0,61	$0^h 30^m$	4	9,5	—	—
1	5	9,0	1,0	0,45	1 30	5	9,2	1,1	0,49
2	3	9,8	—	—	2 30	5	8,9	1,0	0,45
3	3	8,3	—	—	3 30	2	9,3	—	—
4	5	8,5	1,2	0,54	4 30	3	7,9	—	—
5	2	8,1	—	—	5 30	2	8,1	—	—
6	2	10,2	—	—	6 30	4	9,6	—	—
7	2	9,0	—	—	7 30	1	—	—	—
8	2	8,9	—	—	8 30	4	8,6	—	—
9	4	8,6	—	—	9 30	4	8,1	—	—
10	3	7,7	—	—	10 30	4	7,3	—	—
11	4	7,5	—	—	11 30	3	8,3	—	—
12	4	8,6	—	—	12 30	2	9,1	—	—
13	5	9,4	0,8	0,36	13 30	7	9,7	0,6	0,23
14	6	9,5	0,8	0,33	14 30	4	9,0	—	—
15	3	9,0	—	—	15 30	4	10,2	—	—
16	3	10,4	—	—	16 30	2	9,7	—	—
17	2	9,4	—	—	17 30	2	9,4	—	—
18	2	9,4	—	—	18 30	2	8,2	—	—
19	3	8,2	—	—	19 30	3	8,3	—	—
20	3	8,9	—	—	20 30	2	9,1	—	—
21	3	8,3	—	—	21 30	4	8,8	—	—
22	6	9,0	0,9	0,37	22 30	5	8,7	0,6	0,27
23	2	8,2	—	—	23 30	5	7,9	0,6	0,27

Gew. Mittel, Serie I und Serie II $\begin{cases} M = 8{,}8 \\ \sigma = 0{,}91 \\ \left(\frac{\sigma}{\sqrt{N}}\right) = 0{,}39 \end{cases}$

Werden die so auf denselben Apparat reduzierten Werte E_{10} in genau derselben Weise wie oben beschrieben in zwei Serien von stundenlangen Intervallen nach Sternzeit geordnet und das Mittel, die Dispersion und der mittlere Fehler des Mittels für jedes Intervall berechnet, so bekommen wir die in Tabelle 10 enthaltenen Resultate. Die auf Apparat 10 reduzierten Einzelwerte, Mittelwerte und die Mittelwertskurve sind in Fig. 5 graphisch eingezeichnet. Die Ähnlichkeit der Mittelwertskurve mit der entsprechenden Kurve aus Steinkes Messungen in Fig. 1 ist auffallend. Die maximale Abweichung der Mittelwerte vom Gesamtmittel, $1{,}5\,J$, ist hier 3,8 mal so groß wie der mittlere Fehler des Mittels, $0{,}39\,J$. — Zum Studium der Schwankungen zweiter Art ist das Material allerdings nicht ausreichend.

D. Die Messungen von W. Kolhörster und G. von Salis, Jochtrichter 1926*. Die Messungen sind mit einem selbstregistrierenden Apparat (Nr. 9, Zinkgefäß mit Wolframeinlage) während der Tage 9. bis 15. September 1926 und in einem Eistrichter von 44° Öff-

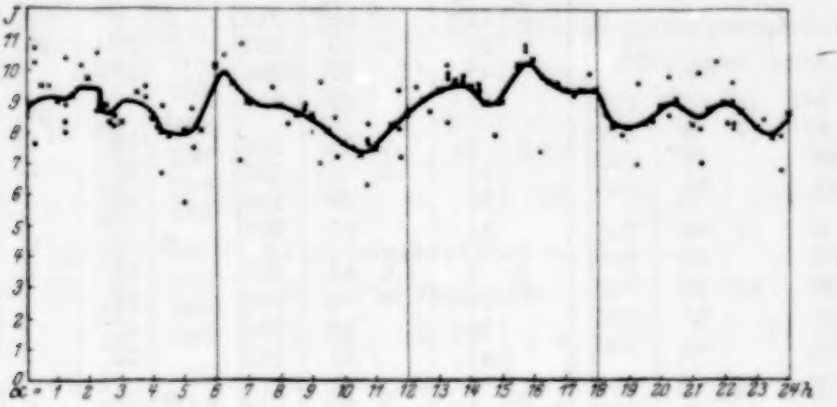


Fig. 5.

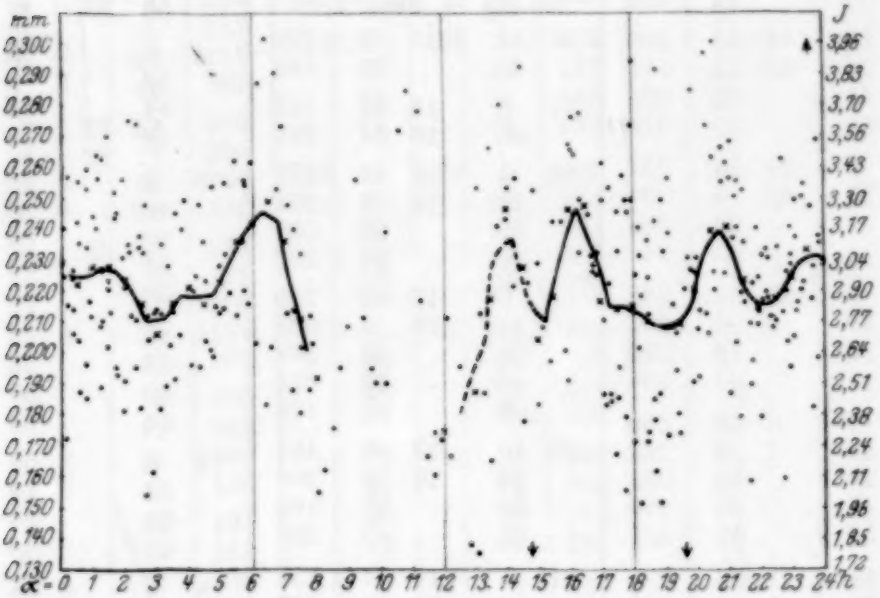


Fig. 6.

nungswinkel ausgeführt worden. Die mir freundlichst gesendeten Einzelwerte (Entladung in 56 Minuten, einschließlich Restgang, in tausendstel Millimeter Fadendistanzänderung ausgedrückt) nebst MEZ und Sternzeit sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Sie sind von 14 zu 14 Minuten gebildet, bedeuten aber immer eine Entladung während 56 Minuten.

* Sitz.-Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 98.

Tabelle 11.

Einzelwerte der Jochtrichterbeobachtungen in MEZ und Sternzeit.

MEZ	α	E
Registrierstreifen 5.		
9. bis 10. Sept. 1926.		
$18^h\ 5^m$	$16^h\ 49^m$	228
19	17 3	249
33	17	253
47	31	245
19 1	17 45	257
15	59	249
29	18 13	240
43	27	224
57	41	242
22 17	21 2	256
31	16	237
45	30	235
59	44	189
23 13	21 58	209
27	22 12	219
41	26	208
55	40	213
0 9	22 54	231
23	23 8	237
37	22	250
51	36	248
1 5	23 50	235
19	0 4	257
33	18	224
47	32	255
2 1	0 46	259
15	1 0	244
29	14	263
43	28	270
57	42	252
3 11	1 56	256
25	2 10	233
39	24	211
53	38	212
4 7	2 53	214
21	3 7	235
35	21	228
49	35	213
5 3	3 49	206
17	4 3	196
31	17	195
45	31	204
59	45	201
$6^h\ 13^m$	$4^h\ 59^m$	213
27	5 13	232
41	27	262
55	41	256
7 9	5 55	216
23	6 9	203
37	23	183
51	37	202
8 5	6 51	253
19	7 5	248
33	19	239
47	33	232
9 1	7 47	212
Registrierstreifen 6.		
10. bis 11. Sept. 1926.		
16 12	15 0	229
40	28	242
17 8	15 56	191
36	16 24	232
18 4	16 52	232
18	17 6	261
32	20	222
46	34	232
19 0	17 48	249
14	18 2	225
28	16	208
42	30	174
56	44	178
20 10	18 58	151
24	19 12	208
38	26	196
52	40	220
21 6	19 54	284
20	20 8	207
34	22	273
48	36	263
22 2	20 50	255
16	21 4	268
30	18	240
44	33	252
58	47	209
23 12	22 1	213
26	15	233
40	29	210
54	43	220
$0^h\ 8^m$	$22^h\ 57^m$	228
22	23 11	213
50	39	217
1 4	23 53	227
18	0 7	225
32	21	214
46	35	235
2 0	0 49	253
14	1 3	264
28	17	227
42	31	223
56	45	245
3 10	1 59	221
24	2 13	275
38	27	234
52	41	154
4 6	2 55	161
20	3 9	182
34	23	203
48	38	245
5 2	3 52	249
16	4 6	220
30	20	248
44	34	223
58	48	215
6 12	5 2	214
26	16	219
40	30	236
54	44	254
7 8	5 58	261
22	6 12	287
36	26	301
50	40	290
8 4	6 54	273
18	7 8	213
32	22	188
46	36	180
53	43	188
Registrierstreifen 7.		
11. bis 12. Sept. 1926.		
17 18	16 10	264
32	24	277
46	31	226
18 0	16 52	225
14	17 6	186

MEZ	α	E
$18^h\ 28^m$	$17^h\ 20^m$	184
42	34	195
56	48	155
19 10	18 2	171
24	16	151
38	30	171
52	44	185
20 6	18 58	249
20	19 12	238
34	26	194
48	40	230
21 2	19 54	190
16	20 8	192
30	22	206
44	36	226
22 26	21 19	255
40	33	219
54	47	158
23 8	22 1	224
22	15	217
36	29	211
50	43	262
0 4	22 57	240
18	23 11	206
32	25	220
46	39	182
1 0	23 53	198
14	0 7	172
28	21	206
42	35	187
56	49	185
2 10	1 3	240
24	17	189
38	31	220
52	45	195
3 6	1 59	191
20	2 13	212
34	27	238
41	34	232
8 28	7 22	214
42	36	202
56	50	203
9 10	8 4	155
24	18	162
38	32	175
52	46	195
10 6	9 0	209
20	15	256
34	29	211
48	43	195

MEZ	α	E
$11^h\ 2^m$	$9^h\ 57^m$	190
16	10 11	190
30	25	239
44	39	272
58	53	284
12 12	11 7	278
26	21	217
40	35	166
54	49	160
13 08	12 3	172

Registrierstreifen 8.
13. bis 14. Sept. 1926.

12 55	11 54	174
13 9	12 8	211
23	22	166
37	36	195
51	50	138
14 5	13 4	135
19	18	187
33	32	165
47	46	241
15 1	14 0	243
15	14	221
29	28	292
43	42	222
57	56	252
16 11	15 10	208
25	25	196
39	39	242
53	53	200
17 7	16 7	265
21	21	248
35	35	244
49	49	231
18 3	17 3	144
17	17	183
31	31	167
45	45	179
59	59	273
19 13	18 13	201
27	27	236
41	41	291
55	55	232
20 9	19 9	256
23	23	215
37	37	180
51	51	226

$21^h\ 5^m$	$20^h\ 5^m$	230
19	19	297
33	33	300
47	47	266
22 1	21 1	261
15	15	250
29	30	179
43	44	222
57	58	240
23 11	22 12	179
25	26	230
39	40	159
53	54	203
0 7	23 8	249
21	22	254
35	36	330
49	50	268
1 3	0 4	240
17	18	226
31	32	204
45	46	196
59	1 0	212
2 13	1 14	210
27	28	202
41	42	244
55	56	231
3 9	2 10	235
23	24	274
37	38	247
51	52	213
4 5	3 7	213
19	21	189
33	35	191
47	49	240
5 1	4 3	221
15	17	225
29	31	236
43	45	199
57	59	228
6 11	5 13	255
25	27	211
39	41	220

Registrierstreifen 9.
14. bis 15. Sept. 1926.

14 5	13 8	253
19	22	212
33	36	266
47	50	280

MEZ	α	E	MEZ	α	E	MEZ	α	E
$15^h\ 1^m$	$14^h\ 4^m$	253	$20^h\ 9^m$	$19^h\ 13^m$	173	$0^h\ 8^m$	$23^h\ 13^m$	216
15	18	256	23	28	174	22	27	222
29	32	178	37	42	129	36	41	228
43	46	122	52	57	225	50	55	237
57	15 0	183	21 6	20 11	213	1 4	0 9	215
16 53	15 57	267	20	25	212	18	23	242
			34	39	220	32	37	234
17 7	16 11	276	48	53	225	46	51	216
18 3	17 7	210	22 2	21 7	187			
17	21	187	16	21	203	2 0	1 5	256
31	35	185	30	35	216	14	19	209
45	49	245	44	49	197	28	33	213
59	18 3	294	58	22 3	231	42	47	193
19 13	18 17	231	23 12	22 17	217	56	2 1	181
27	31	212	26	31	234	3 10	2 15	195
41	45	161	40	45	227	24	29	182
55	59	187	54	59	195	38	43	204

Tabelle 12.

Serie I					Serie II				
α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	α	N	M	σ	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
0^h	20	229	33	7	$0^h\ 30^m$	20	222	25	6
1	22	228	28	6	1 30	24	228	25	5
2	23	224	27	6	2 30	19	216	33	8
3	14	206	27	7	3 30	12	216	23	7
4	12	221	21	6	4 30	14	216	16	4
5	15	223	19	5	5 30	12	236	20	6
6	9	242	39	13	6 30	8	249	46	16
7	9	236	34	11	7 30	11	211	22	7
8	8	192	26	9	8 30	4	—	—	—
9	5	—	—	—	9 30	5	—	—	—
10	4	—	—	—	10 30	4	—	—	—
11	4	—	—	—	11 30	5	—	—	—
12	6	175	18	7	12 30	5	—	—	—
13	6	187	45	18	13 30	8	217	52	18
14	9	246	37	12	14 30	9	227	50	17
15	9	204	40	13	15 30	9	218	29	10
16	10	246	30	9	16 30	12	247	20	6
17	16	216	32	8	17 30	22	214	39	8
18	24	215	39	8	18 30	22	210	41	9
19	18	208	37	9	19 30	16	209	37	9
20	16	220	41	10	20 30	15	239	34	9
21	18	240	30	7	21 30	21	223	30	7
22	22	214	20	4	22 30	23	217	21	4
23	20	224	23	5	23 30	19	233	31	7
$M_W =$		—	30	8	$M_W =$		—	30	8

Werden sie einfach in den früher benutzten beiden Serien von stundenlangen Intervallen nach Sternzeit zusammengestellt und das Mittel, die Dispersion und der mittlere Fehler für jedes Intervall außer den Intervallen 8^h bis 12^h Sternzeit, für welche nur die Werte eines einzelnen Tages vorliegen, berechnet, so bekommen wir die in Tabelle 12 enthaltenen Resultate. Diese sind auch in der früher beschriebenen Weise in Fig. 6 graphisch dargestellt. (Pfeile bedeuten Einzelwerte, welche außerhalb der Figur fallen. Rechts ist die entsprechende Gesamtionisation in J ausgedrückt.) Der gestrichelte Teil der Mittelwertskurve gründet sich auf Einzelwerte für nur zwei Tage. — Die Ähnlichkeit der Kurve mit der entprechenden Kurve aus den Beobachtungen am Mönchgipfel und besonders mit der Kurve aus Steinkes Messungen ist auffallend.

In Millimeter Fadendistanzänderung ausgedrückt ist die halbe maximale Schwankung des beobachteten Teils der Kurve 0,035, die Dispersion 0,030 und der mittlere Fehler des Mittels 0,008. Die entsprechende Anzahl Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde ist $0{,}46\,J$ bzw. $0{,}40\,J$ bzw. $0{,}11\,J$, und die maximale Schwankung der Mittelwerte ist also von der Größenordnung viermal dem mittleren Fehler des Mittels. Hierzu ist auch zu bemerken, daß die Werte nicht für Luftdruckschwankungen korrigiert sind.

Auch hier zeigen sich systematische Unterschiede der Werte einzelner Tage von den entsprechenden sternzeitlichen Mittelwerten. Ein Studium der Schwankungen zweiter Art wird aber erst dann möglich, wenn die Einzelwerte für Luftdruckschwankungen korrigiert sind.

E. Die Messungen von R. A. Millikan, Mining Camp of the Caracoles Tin Company, Bolivia 1926*. Zum Vergleich mit den unter A bis D behandelten Messungen möchten hier auch die Messungen von R. A. Millikan am Grubenfeld der Caracoles Tin Company in Bolivien im Jahre 1926 herangezogen werden*. In Tabelle III seiner Arbeit hat Millikan Einzelwerte nebst Zeitangaben (Ortszeit?) veröffentlicht. Leider fehlen aber nähere Angaben, z. B. das Datum der Beobachtungstage, so daß für diese Werte weder Sternzeit noch eine andere bekannte Zeitrechnung zu ermitteln ist. Ferner fehlen Angaben darüber, ob die Instrumente gegen Erdstrahlung abgeschirmt wurden; dies scheint nicht der Fall zu sein. Die Einzelwerte gelten für Intervalle von zwei bis sechs Stunden; für die Beurteilung der Existenz der sternzeitlichen Schwankungen ist dies sehr ungünstig, weil die Maxima und Minima der Höhen-

* Phys. Rev. **31**, 163, 1928 und Supplement to Nature, 7. Januar 1928.

strahlung sich während einer Stunde ändern können und gewöhnlich eine Dauer von zwei bis drei Stunden zu haben scheinen. (Nur ein Wert gilt für $1^1/_2$ Stunde, und zwei Angaben der Tabelle: $2^a 40$ bis $7^p 30$ und $2^p 13$ bis $6^a 45$ — d. h. Intervalle von $16^h 50^m$ bzw. $16^h 32^m$ —, sind wohl Druckfehler?) Auf Grund der hier angeführten Tatsachen sind daher die von Millikan publizierten Werte für die Beurteilung dieser Frage kaum verwendbar.

Die Einzelwerte wurden von Millikan nur so behandelt, daß das Mittel aller Werte während der Zeit, wenn die Milchstraße über dem Beobachtungstal kulminierte, mit dem Mittel aller Werte während der Zeit, wenn die Milchstraße nicht sichtbar war, verglichen wird. Die Differenz ist in zwei Fällen sehr klein und dazu von entgegengesetztem Zeichen. Daraus schließt Millikan, daß die Milchstraße kein Maximum der Strahlung (größer als 6 %) erzeugt, und daß die Strahlung gleichförmig aus allen Richtungen des Himmels kommt („. . . the foregoing results wholly justify the assumption of a cosmic radiation coming in to the earth equally from all directions . . .“, S. 170). — Es ist aber klar, daß dies ein Fehlschluß ist. Der Vergleich kann nämlich nur sagen, daß die Milchstraße nicht allein ein Maximum der Strahlung erzeugt; wenn aber Maxima auch außerhalb der Milchstraße und Minima in der Nähe der Milchstraße liegen, so sagt dieser Vergleich offenbar nichts über eventuelle Milchstraßenmaxima und nichts über die Sternzeitperiode überhaupt. In der Tat erhalten wir dasselbe Resultat auch aus Kolhörsters und von Salis' Messungen, trotz ihre sternzeitlichen Schwankungen von 27 %, wenn wir gleich Millikan verfahren. Die Kulminationszeiten der beiden Milchstraßenhälften sind für Jungfrau ($\varphi = 46{,}5^0$) etwa 5^h und 20^h Sternzeit (vgl. Himmelsatlas von Schurig-Götz), und die Kulminationszeit des Pols der Milchstraße ist 13^h Sternzeit. Nehmen wir also die fünf umliegenden Stunden („The Milky Way was practically out of sight between the hours of 2:30 and 7“, S. 169) in den drei Fällen, so bekommen wir aus Tabelle 10, Serie I, für die Kulminationszeiten der Milchstraße: 8,3, 8,5, 8,1, 10,2, 9,0 bzw. 9,4, 8,2, 8,9, 8,3, 9,0 *J*, Mittel $= 8{,}79\,J$, und für die Kulminationszeit des Pols der Milchstraße: 7,5, 8,6, 9,4 9,5, 9,0 *J*, Mittel $= 8{,}80\,J$!

Im Interesse des Problems wäre es sehr wünschenswert, daß die Messungen von Millikan, wenn möglich, so verarbeitet und so zusammengestellt würden, daß sie etwas über die Sternzeitperiode aussagen könnten. Es ist auch wünschenswert, daß Klarheit über den Einfluß von der Erdstrahlung gewonnen wird.

Zweiter Teil:
Spezielle Probleme der Höhenstrahlung.

A. Die sternzeitlichen Schwankungen. In Fig. 7 oben sind die vier in Fig. 1, 3, 5 und 6 gezeichneten Kurven zusammengestellt. Unter diesen Kurven sind die Kurven von Büttner aus seinen Messungen im Guslarferner und am Jungfraujoch im Jahre 1926* und die Kurve von Steinke aus seinen neulich publizierten Messungen am Muottas Muraigl, 8. bis 11. September 1927**, eingezeichnet. Bei sämtlichen Kurven in Fig. 7 sind die Ordinaten Ionenpaare pro Kubikzentimeter und Sekunde nach Abzug für den Restgang. Dieser war bei den Kurven aus Steinkes Messungen 0,5 J (Königsberg 1926) bzw. 0,2 J (Muottas Muraigl 1927)** und bei der Jochtrichterkurve (nach persönlicher Mitteilung) 1,2 J.

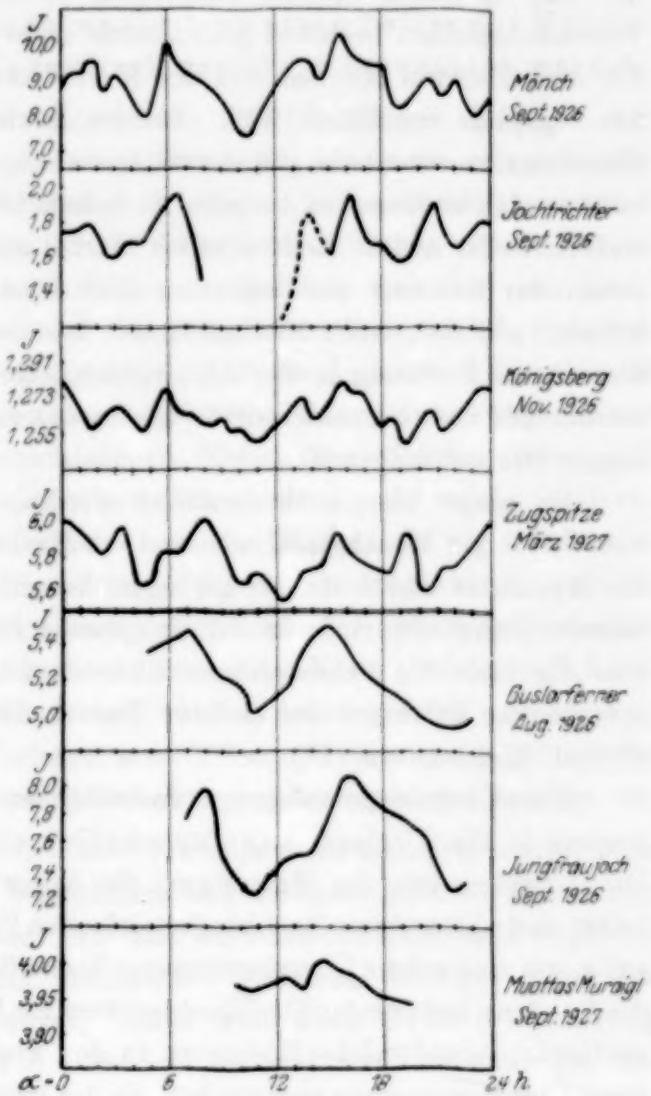


Fig. 7.

Die Ähnlichkeit in gewissen Hauptzügen der sieben Kurven ist auffallend. Betrachten wir z. B. die Sternzeitstunden 15^h und 10^h, so kommt in allen sieben Fällen für 15^h relativ hohe Intensität und in sechs bekannten Fällen für 10^h relativ niedrige Intensität vor. Besonders groß ist

* ZS. f. Phys. **45**, 588, Fig. 4.
** Ebenda **48**, 647, Fig. 24.

die Ähnlichkeit unter den drei obersten Kurven, die jedoch aus Beobachtungen, welche von verschiedenen Autoren mit verschiedenartigen Apparaten angestellt sind, herrühren. Die Übereinstimmung zeigt sich hier nicht nur in den großen Maxima zu 5^h bis 8^h und 13^h bis 17^h und in dem großen Hauptminimum zu etwa 8^h bis 12^h, welche ebenfalls in den anderen Kurven vorkommen, sondern auch in Maxima zu 23^h bis 1^h, 20^h und in einem kleinen sekundären Minimum zu etwa 14^h bis 15^h. Verschiedenheiten bestehen jedoch auch unter den Kurven, z. B. zwischen den drei obersten Kurven und der Kurve aus Büttners Messungen auf der Zugspitze im März 1927. In der letzten Kurve haben die großen Hauptmaxima ein etwas geändertes Aussehen. Für die weitere Forschung wird es eine interessante Aufgabe, zu entscheiden, ob solche Veränderungen reell sind oder nicht. Es ist nämlich hierbei zu bemerken, daß die Eintrittszeiten der Extreme nur auf etwa eine Stunde genau bestimmt werden können, und daß, wenn Maxima in der kosmischen Strahlung vorkommen, diese durch Streuung in der Atmosphäre wahrscheinlich etwas verbreitert werden und dadurch auch seitwärts schwanken können (besonders während langer Beobachtungszeit).

Es möge hier auch erwähnt werden, daß neue Messungen von von Salis am Mönchgipfel während des Herbstes 1927, trotz einem Leck des Apparates und trotz der geringen Anzahl verwendbarer Einzelwerte, dieselbe Sternzeitperiode in der Hauptsache zu bestätigen scheinen, indem hier die über die Fehlergrenzen hinaustretenden Extreme mit den entsprechenden Extremen der anderen Kurven übereinstimmen (Maximum zu 6^h und Minimum zu 18^h).

Eine Übereinstimmung von so weitgehender Art wie die, welche die Kurven in Fig. 7 zeigen, kann unmöglich ein Spiel des Zufalls sein. Die Ausführungen der Messungen, die Apparate, die Beobachtungsfehler selbst und alle anderen hier hineinspielenden Faktoren sind zu verschiedenartig, um eine solche Übereinstimmung herbeiführen zu können, wenn nicht die Existenz bestimmter Strahlungszentren am Himmel als äußerste Ursache vorliegt. Irgendwelche Ereignisse in der Atmosphäre können auch nicht diese Übereinstimmung verursachen, da die letztere für verschiedene Jahreszeiten und verschiedene Tageszeiten konstatiert ist. Wir müssen daher gemäß dem „zweiten Kriterium“ schließen, daß die Sternzeitperiode mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit reell ist. In der Tat müssen wir auch gemäß dem „ersten Kriterium“ von den Jochtrichter- und Mönchgipfelkurven vom Jahre 1926 denselben Schluß ziehen, denn die maximale Abweichung der Stundenmittelwerte vom Gesamtmittel bzw. halbe

maximale Schwankung ist das Drei- bis Vierfache des mittleren Fehlers des Mittels. [Für die Mönchgipfelbeobachtungen können wir wegen der geringen Anzahl von Einzelwerten zwar nicht die „strenge Beurteilung" gemäß dem ersten Kriterium ausführen, aber für die Jochrichterbeobachtungen finden wir, daß die Differenz der beiden (mindestens drei Beobachtungstage umfassenden) Stundenmittelwerte zu 8^h und $16^h = 4.\varepsilon$ ist (vgl. Einleitung 3!).] Die Existenz reeller, von der Sternzeit abhängiger Schwankungen wenigstens eines Teiles der Höhenstrahlung muß also als praktisch gesichert betrachtet werden.

Dies wird betont, weil andererseits neue Messungen, welche unter etwas geänderten Bedingungen ausgeführt sind, ein davon abweichendes Resultat geben. V. F. Hess und O. Mathias haben ebenfalls während des Sommers und Herbstes 1927 Dauerbeobachtungen über Höhenstrahlung in verschiedenen Höhen ausgeführt, und zwar mit Kolhörsterschen Apparaten*. Der hauptsächliche Unterschied zwischen diesen und den früheren Messungen ist, daß die Apparate hier während der Beobachtungen stets mit allseitig 7,2 cm-Eisenpanzer abgeschirmt waren. Aus diesen in verschiedenen Höhen ausgeführten Messungen zeigten sich keine sternzeitlichen Schwankungen, welche im sternzeitlichen Verlauf miteinander oder mit den Kurven in Fig. 7 übereinstimmen. Die beiden Autoren betonen jedoch die Möglichkeit, daß die von anderen Autoren gefundenen, untereinander übereinstimmenden Schwankungen durch relativ weichere Strahlen (welche im 7,2 cm-Eisenpanzer hauptsächlich absorbiert werden) hervorgerufen sein können, eine Möglichkeit, die vom Verfasser a. a. O.** zur Erklärung der gefundenen Unterschiede der Größe der Schwankungen herangezogen worden ist.

Wie schon früher gezeigt ist***, wechseln die relativen Amplituden der verschiedenen Kurven beträchtlich und scheinen mit der Höhe über dem Meeresniveau zu wachsen. Als Maß der relativen Amplitude empfiehlt es sich, den größten Abstand Maximum—Minimum, dividiert durch das größte Maximum, zu benutzen, einmal weil diese Größe (q) eindeutig und verhältnismäßig leicht bestimmbar ist, und zweitens weil die bis-

---

* Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz, Nr. 60. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, **137** [2a], 327, 1928 (im Druck). Prof. Hess hat mir freundlichst seine Resultate mitgeteilt, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

** Nature **121**, 322, 3. März 1928.

*** A. Corlin, Astron. Nachr. **231**, Nr. 5529, 1927; K. Büttner, ZS. f. Phys. **45**, 588, 1927.

weilen hier verwendete „mittlere Schwankung“ gemäß Definition auch kleine, nur dem Fehlergesetz gehorchende Abweichungen vom Mittel umfassen muß und also jedenfalls keiner speziellen physikalischen Schwankungserscheinung entsprechen kann. Den extremen Abweichungen vom Mittel liegt aber eher eine spezielle physikalische Ursache zugrunde. In den Nenner ist der maximale Stundenmittelwert, nicht das Gesamtmittel, eingeführt, einmal weil Gesamtmittel in verschiedenen Fällen prinzipiell nicht vergleichbar sein können, da sie nicht stets aus Einzelwerten, welche nur für dieselben (bzw. alle) Sternzeitstunden gelten, gebildet werden, und zweitens weil damit eine dritte und also unnötige Größe in das Verhältnis q eingeführt werden würde.

Berechnen wir also die Größe q für die vier im ersten Teil reduzierten Messungen (nach Abzug für den Restgang), so bekommen wir die in Tabelle 13, Spalte 3 über der ausgezogenen Linie zusammengestellten Werte. Für den Jochtrichter bezieht sich der Wert von q hier auf die Differenz für 8^h und 16^h Sternzeit, damit er auf Beobachtungen von mindestens drei Tagen gegründet werden soll, und dieser Wert ist daher wahrscheinlich als ein Minimalwert der relativen Amplitude zu betrachten. In der vierten Spalte der Tabelle ist das Verhältnis des mittleren Fehlers des Mittels zum Maximalmittelwert gegeben. Wären nämlich die Unterschiede der Werte von q nur durch Fehler verursacht, so sollten sie sich etwa wie diese Verhältnisse verhalten; dies ist aber durchaus nicht der Fall. In der fünften bis siebenten Spalte ist die Höhe über dem Meeresniveau in Metern, die entsprechende Luftmasse in cm Hg und die Zenitausblendung in Graden angeführt.

Unter der ausgezogenen Linie in Spalte 3 sind die von Kolhörster, Büttner und von Salis aus ihren Messungen berechneten relativen Amplituden zum Vergleich zusammengestellt. Diese Werte haben aber im allgemeinen das Gesamtmittel im Nenner und sind daher größer als die entsprechenden Werte von q. Nur solche Messungen, welche sich über mehrere Tage ausdehnen und nicht unter speziellen Ausblendungen ausgeführt sind, wurden hier berücksichtigt.

Die über der ausgezogenen Linie in Tabelle 13 gegebenen Werte von q zeigen einen ausgeprägten Gang mit der Höhe. Eine Ausnahme macht nur der Wert für den Jochtrichter; hier muß allerdings die starke Zenitausblendung eine Erhöhung verursachen unter der Voraussetzung, daß die Strahlungsquellen am Himmel ungleichförmig verteilt sind und die Ausblendung effektiv ist. Die unter der Linie zusammengestellten Werte zeigen zwar gruppenweise eine ähnliche Tendenz, aber zeigen dazu

Tabelle 13.

Autor	Ort	q	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ / M_{max}	Meter üb Meeresspiegel	cm Hg	Zenit-Ausblendung	Bemerkungen
Erster Teil	Mönchgipfel 1926	0,27	0,038	4100	47	$\pm 90^0$	q Minimalwert
	Jochtrichter 1926	0,36	0,054	3500	50	± 22	
	Zugspitze 1927	0,08	0,017	2800	52	± 80?	
	Königsberg 1926	0,02	0,007	0	76	± 33	
Kolhörster	Mönchgipfel 1926	0,32	—	4100	47	± 90	
von Salis	„Südseite" 1926	0,28	—	3500	50	$+90-40$	Haupts. hinter Bleiabschirmung
Büttner	Jungfraujoch 1926	0,12	—	3500	50	± 90	
	Guslarferner 1926	0,10	—	2800	52	± 90	
	Zugspitze 1927	0,08	—	2800	52	± 80?	
von Salis	Mönchgipfel 1927	0,10*	—	4100	47	± 90	Leck
	Jungfraujoch 1927	$<0,09$*	—	3500	50	± 90	Leck

weit größere Unterschiede in verschiedenen Messungen, welche in derselben Höhe ausgeführt sind. In bezug auf die Werte von Büttner für das Jungfraujoch 1926 und von von Salis für den Mönchgipfel 1927 muß allerdings hierbei die Bleiabschirmung** bzw. die unbekannte Einwirkung des Lecks berücksichtigt werden, so daß eine einwandfreie, einheitliche Messungsreihe, welche mit denselben Apparaten in verschiedenen Höhen ausgeführt ist — außer der von Hess und Mathias hinter 7,2 cm-Eisenpanzer ausgeführten — noch nicht vorliegt. Trotzdem scheint jedoch aus den in Tabelle 13, Spalte 3, angeführten Werten hervorzugehen, daß man nicht von einer solchen einfachen Abhängigkeit von der Höhe sprechen kann, daß ein bestimmter Wert von q stets einer bestimmten Höhe (oder einer bestimmten durchdrungenen Schicht) entspricht.

Es liegt nahe, diese für denselben Ort bestehenden Unterschiede des Wertes von q wenigstens teilweise auf die verschiedene Absorptions- und Streufähigkeit der verschiedenen Apparate zurückzuführen. Mehrere Autoren haben das verwickelte und rätselhafte Verhalten des ganzen Ionisationsprozesses betont und auf die großen Unterschiede der Ionisation für verschiedenes Wandmaterial und für verschiedene Konstruktionen der Apparate hingewiesen***. Sind dann die Schwankungen nicht genau gleich

* Maximalwert im Nenner. Für Jungfraujoch: die Fehlergrenzen.

** Für den einzigen Tag, an welchem die Bleiabschirmung nicht verwendet wurde, entnehmen wir aus Fig. 3c), ZS. f. Geophys. **3**, 172, 1927, den Wert $q = 0{,}21$.

*** Siehe z. B. W. Kolhörster, ZS. f. Instrumtenkde. **44**, 333—349, 1924 und Berl. Ber. 1925, S. 121—122; E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 661—670, 1928; G. Hoff-

auf die Strahlen aller Wellenlängen verteilt, sondern sind sie z. B. hauptsächlich durch weichere Strahlen verursacht, so dürften Unterschiede im Werte von q je nach der verschiedenen Absorption der schwankungerzeugenden Strahlen und ihrer Streustrahlen in den verschiedenen Apparaten entstehen. Auf eine Diskussion solcher Möglichkeiten soll hier nicht eingegangen werden.

Zusammenfassend sei nur betont, daß die Abhängigkeit wenigstens eines Teiles der Höhenstrahlung von der Sternzeit durch die Übereinstimmung der Kurven in Fig. 7 als praktisch gesichert betrachtet werden muß, und daß die Unterschiede der Werte von q in den vier im ersten Teil näher untersuchten Fällen sich nicht wie die entsprechenden Fehler verhalten. Es scheint demnach dem Verfasser, daß in bezug auf die Frage der Sternzeitperiode in einer Messungsreihe die größte Aufmerksamkeit auf die Übereinstimmung des sternzeitlichen Verlaufs der Mittelwertskurve mit dem der schon bekannten Mittelwertskurven gelegt werden soll und erst dann eine kritische Einstellung auf die (zwar außerordentlich wichtigen) Diskrepanzen der Größe der Schwankungen, da diese Diskrepanzen möglicherweise ihre Erklärung in den physikalischen Eigenschaften der Apparate und der Strahlung finden können. Die erwähnte, nun in mehreren Fällen vorkommende Übereinstimmung kann dagegen weder in irgendwelchen solchen Eigenschaften noch im Spiel des Zufalls, sondern allein in der Existenz bestimmter Strahlungszentren am Himmel ihre Erklärung finden.

Die angedeutete Abnahme der relativen Amplitude mit wachsender Luftschicht kann in der Weise erklärt werden*, daß die Höhenstrahlung aus zwei Komponenten verschiedenen Ursprungs besteht: Eine weichere Strahlung aus bestimmten Zentren des Himmels, welche die Sternzeitperiode erzeugt, und eine durchschnittlich härtere, gleichmäßig verteilte oder unregelmäßig schwankende Strahlung aus dem Kosmos überhaupt. Gestützt wird diese Annahme durch die Ähnlichkeit der Sternzeitkurven für verschiedene große Zenitausblendungen und durch die Ergebnisse von Hess und Mathias. (Vielleicht auch durch die „astrophysikalische" Wahrscheinlichkeit, daß die uns erreichende härteste Strahlung nicht aus speziellen Zentren, sondern aus dem Weltraume überhaupt stammt.)

---

mann, Das Verhalten von Stoffen verschiedener Ordnungszahl gegenüber der Hessschen Ultragammastrahlung, Schr. d. Königsb. Gelehrt. Ges. **4**, 1, 1927, Halle a. d. S., Verlag Niemeyer. Vgl. auch das Verhalten der beiden Apparate A und B von K. Büttner, ZS. f. Geophys. **3**, 164 und ZS. f. Phys. **45**, 595, 1927, Fig. 3.

* Wie auch von K. Büttner, ZS. f. Phys. **45**, 599, 1927, erwähnt ist.

Für die astronomische Seite des Problems wäre es sehr zu wünschen, daß diese Arbeitshypothese durch entscheidende experimentelle Vorrichtungen geprüft werden könnte. Gleichzeitige Beobachtungen mit mindestens zwei registrierenden Apparaten, von denen einer während eines Teiles der Beobachtungszeit mit nicht allzu dickem Panzer allseitig abgeschirmt ist (und der andere frei ist), und von denen beide während eines anderen (genügend langen) Teiles der Beobachtungszeit unter ganz derselben Willkür arbeiten, dürften über diese Frage entscheiden können.

B. Die Höhenstrahlungsschwankungen zweiter Art. Zur Erklärung der Schwankungen zweiter Art* bieten sich zunächst fünf Möglichkeiten: 1. Beobachtungsfehler, 2. „statistische Schwankungen" der Alphateilchen des Apparats, 3. Luftionisation, 4. Schwankungen in der atmosphärischen Streuung und 5. rein kosmische Schwankungen der Höhenstrahlen. Die beiden ersten Möglichkeiten als Hauptursache sind weniger wahrscheinlich, da die Abweichungen vom Mittel während mehrerer Tage ausschließlich von demselben Zeichen sein können. Auch die dritte Möglichkeit kommt wohl deswegen nicht in Betracht, weil die Schwankungen auf der Zugspitze absolut etwa sechsmal größer sind als am Erdboden (0,5 J bzw. 0,08 J), während doch die Emanationsmessungen gerade das Gegenteil erwarten lassen (vgl. W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, Hamburg 1924, S. 36 bis 39). Berücksichtigung der Ausblendung bei Steinkes Messungen verändert diesen Schluß nicht.

Sollte die Möglichkeit 4 in Betracht kommen, so ließen sich wahrscheinlich aus dem Verhalten der Strahlung bei großer und kleiner Intensität irgendwelche Unterschiede finden. Denn wird z. B. die Verminderung der Totalintensität durch eine irgendwie erhöhte Streuung (der Primär- oder Sekundärstrahlung) hervorgerufen, so wäre zu erwarten, daß die Sternzeitperiode umgekehrt, wenn die Totalintensität relativ groß ist, besonders gut hervortritt. Untersucht man also die Sternzeitperiode einmal, wenn die Totalintensität groß ist, und zweitens, wenn die Totalintensität relativ klein ist, so könnte man vielleicht eine Entscheidung erwarten. Allerdings steht noch nicht genügendes Material für eine entscheidende Untersuchung dieser Art zur Verfügung. Die Anzahl der genauen und homogenen Werte von Steinke kann jedoch möglicherweise

* Diese Schwankungen sind zweifellos auch von V. F. Hess und O. Mathias, l. c., S. 343, bemerkt, und sie sind wohl, wenigstens teilweise, mit den von E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 685, 1928, erwähnten „von Tag zu Tag stark wechselnden" Schwankungen der Art nach identisch.

als hinreichend für eine solche vorläufige, versuchsweise ausgeführte Untersuchung betrachtet werden. Ich bin daher folgendermaßen verfahren:

Alle Werte, ohne Ausnahme der Spalte E_B in Tabelle 1, für welche die entsprechenden Werte $E_{B,S}$ kleiner sind, welche also eine negative Korrektion haben, sind in einer Gruppe: große Intensität, zusammengefaßt.

Alle Werte, ohne Ausnahme in derselben Spalte, für welche die entsprechenden Werte $E_{B,S}$ größer sind, und welche also eine positive Korrektion haben, sind in einer zweiten Gruppe: kleine Intensität, zusammengefaßt.

(Hier wird offenbar keine subjektive Wahl gestattet, und es ist zu bemerken, daß die Werte einer dieser Gruppen immer in einer Folge von wenigstens 10 Stunden bis über einen Tag liegen.)

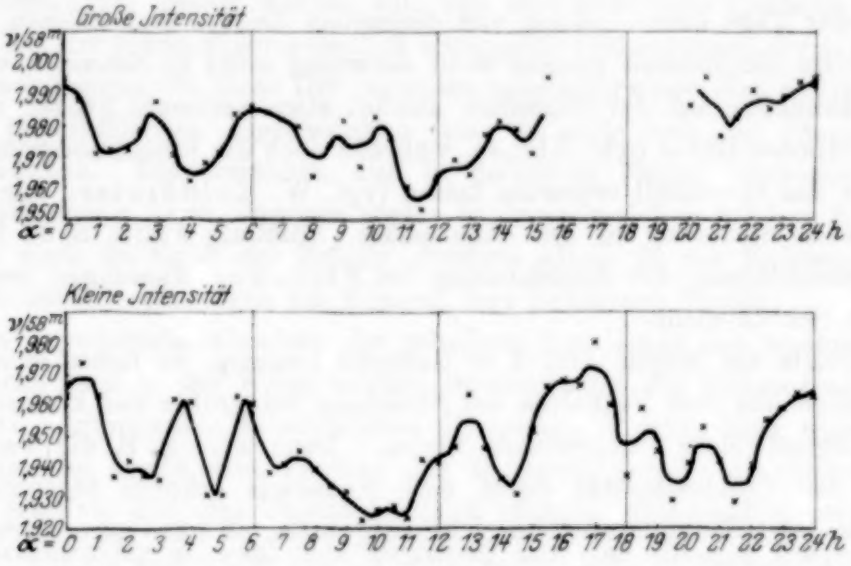


Fig. 8.

Die Werte dieser Gruppen wurden dann genau in der oben beschriebenen Weise in zwei Serien von Intervallen nach Sternzeit geordnet; die Mittelwerte pro Intervall sind in Tabelle 14 zusammengestellt und in Fig. 8 eingezeichnet. Leider fehlt für einige Intervalle im Fall der großen Intensität eine hinreichende Anzahl der Werte, um mit irgend einer Zuverlässigkeit Mittelwerte bilden zu können.

Trotz der für einige Stunden fehlenden Mittelwerte im Fall der großen Intensität ist die Antwort in bezug auf die gestellte Frage ausgeprägt negativ. Die Kurve der kleinen Intensität gibt auffallend

Tabelle 14.

Große Intensität						Kleine Intensität					
Serie I			Serie II			Serie I			Serie II		
α	N	M	α	N	M	α	N	M	α	N	M
0^h	4	1,995	$0^h\ 30^m$	4	1,988	0^h	6	1,963	$0^h\ 30^m$	7	1,974
1	4	1,971	1 30	4	1,972	1	7	1,963	1 30	7	1,937
2	4	1,972	2 30	6	1,978	2	7	1,942	2 30	5	1,937
3	6	1,988	3 30	6	1,971	3	5	1,936	3 30	5	1,962
4	5	1,962	4 30	5	1,968	4	5	1,961	4 30	5	1,931
5	5	1,971	5 30	5	1,984	5	4	1,931	5 30	4	1,963
6	6	1,986	6 30	5	1,984	6	5	1,960	6 30	5	1,938
7	5	1,983	7 30	5	1,980	7	5	1,941	7 30	5	1,945
8	6	1,964	8 30	6	1,974	8	5	1,939	8 30	5	1,934
9	6	1,982	9 30	5	1,967	9	5	1,932	9 30	5	1,922
10	5	1,983	10 30	6	1,976	10	5	1,926	10 30	5	1,927
11	6	1,960	11 30	6	1,953	11	5	1,923	11 30	5	1,943
12	6	1,964	12 30	6	1,969	12	5	1,941	12 30	5	1,946
13	6	1,964	13 30	6	1,977	13	5	1,963	13 30	3	**1,946**
14	5	1,981	14 30	5	1,979	14	4	1,936	14 30	4	1,931
15	4	1,977	15 30	3	1,995	15	4	1,952	15 30	4	1,966
16	2	—	16 30	1	—	16	4	1,968	16 30	5	1,966
17	2	—	17 30	2	—	17	4	1,980	17 30	3	**1,960**
18	2	—	18 30	1	—	18	4	1,937	18 30	5	1,959
19	1	—	19 30	2	—	19	5	1,945	19 30	5	1,929
20	3	1,986	20 30	3	1,995	20	5	1,941	20 30	4	1,953
21	3	1,977	21 30	3	1,982	21	4	1,942	21 30	5	1,929
22	3	1,991	22 30	3	1,985	22	5	1,940	22 30	6	1,955
23	3	1,989	23 30	3	1,994	23	5	1,959	23 30	6	1,964

rein die charakteristischen Züge der bekannten Sternzeitperiode, obgleich die Maxima zu 3^h und 6^h ungewöhnlich gleich erscheinen. Die Kurve der großen Intensität hat dagegen ein ganz anderes Aussehen, wo zwar die bekannten Maxima angedeutet, aber neue, ebenso große Maxima vorhanden sind und das große Hauptminimum zu 9^h bis 12^h hauptsächlich ausgefüllt ist. Nach Subtraktion des Restgangwerts finden wir für die kleine Intensität $q = 3{,}7\ \%$. Die entsprechenden Werte von q für die große Intensität lassen sich nicht mit Sicherheit berechnen, da ein Teil der Kurve noch unbekannt ist. Man hat aber den Eindruck, daß die relative Amplitude hier kleiner ist.

Das Ergebnis dieser Aufteilung in zwei Gruppen, obgleich im untersuchten Fall klar hervortretend, kann natürlicherweise noch nicht als allgemein sicher betrachtet werden, sondern es wird nur hervorgehoben, um ein ähnliches Verfahren mit größerem oder mehr entscheidendem Material zu veranlassen. Mit Rücksicht darauf, daß weiche Strahlen mehr ionisierend sind als harte, läßt sich auch die Möglichkeit denken, daß die

Schwankungen zweiter Art durch vorübergehende Erhöhungen der Comptonstreuung der Strahlen in der Nähe der Apparate verursacht werden. Dies läßt sich aber experimenteil nachprüfen, indem die weichen Streustrahlen durch einen hinreichend dicken Panzer vor den Apparaten ganz abgeschirmt werden können. Sind also die Schwankungen zweiter Art auch hinter der Panzerabschirmung nachweisbar*, und wird das Ergebnis der Aufteilung in die zwei Gruppen bestätigt, so liegt es ja nahe, die fünfte Möglichkeit als die wahrscheinlichste Erklärung der Schwankungen zu betrachten, d. h. diese Schwankungen sollten auch einen rein kosmischen Ursprung haben. Es ist klar, daß in diesem Fall die direkt beobachtete relative Amplitude der sternzeitlichen Schwankungen von Zeit zu Zeit veränderlich gefunden werden kann.

C. Der Einfluß der Sonne. Da die Höhenstrahlung einen kosmischen Ursprung hat, bleibt es immer eine Frage von speziellem Interesse, ob die Sonne auch etwas zu dieser Strahlung beiträgt. Dauerbeobachtungen in kleineren Höhen sowie Beobachtungen während Sonnenfinsternissen, in letzter Zeit wieder von Devik** und Kolhörster***, zeigten keinen merklichen Einfluß der Sonne, und der Beitrag dieser möglichen Strahlungsquelle muß daher jedenfalls klein sein. Es fragt sich nun, ob die im ersten Teil behandelten genauen Messungen einen kleinen, aber doch merklichen Beitrag möglicherweise andeuten lassen.

Es ist offenbar unmöglich, einen solchen Beitrag nur aus einer der Messungsreihen festzustellen, da ein eventuell zur Zeit der Kulmination der Sonne gefundenes kleines Maximum auch zur Sternzeitperiode gehören könnte. Ein Vergleich mehrerer Messungsreihen in bezug auf einen möglichen Beitrag der Sonne muß aber auf der Voraussetzung beruhen, daß der sternzeitliche Verlauf innerhalb gewisser Grenzen derselbe in sämtlichen Messungen ist; d. h. daß wir Parallelkurven der täglichen Schwankung betrachten, welche sich nur in der Größe der relativen Amplitude unterscheiden und am Platz der Sonne eine besondere Erhöhung haben können. Die Frage, die möglicherweise hier beantwortet werden kann, muß also so formuliert werden: Zeigen die Kurven eine der Sonne folgende Erhöhung der Intensität relativ zu demselben gewählten Punkt in den als gleich verlaufend vorausgesetzten Kurven?

---

* Wie die Resultate von Hess und Mathias andeuten.

** Phys. ZS. **28**, 709, 1927.

*** ZS. f. Phys. **48**, 95, 1928. Siehe hier auch Literatur über Dauerbeobachtungen und Beobachtungen während Sonnenfinsternissen.

Die Position der Sonne war in drei Fällen:

Mönchgipfel, 19. August bis 19. September 1926:
$\alpha = 9^h\,50^m$ bis $11^h\,40^m$, $\delta = +13^0$ bis $+2^0$;

Königsberg, 13. bis 25. November 1926:
$\alpha = 15^h\,9^m$ bis $16^h\,0^m$, $\delta = -18^0$ bis -20^0;

Zugspitze, 1. bis 13. März 1927:
$\alpha = 22^h\,44^m$ bis $23^h\,28^m$, $\delta = -8^0$ bis -3^0.

Entnehmen wir aus den Tabellen 2, 6 und 10 die mittlere Intensität während der zweistündigen Intervalle 10^h bis 11^h bzw. 15^h bis 16^h bzw. 22^h bis 23^h, und nehmen wir weiter zum Vergleich die mittlere Intensität des Intervalls 4^h bis 5^h (welches in allen Fällen von der Sonne weit entfernt ist), so bekommen wir (die Königsberger Werte minus $0{,}555\ V/58^m$ für Restgang):

	I_4	I_{10}	I_{15}	I_{22}
Mönchgipfel . . . . . J	8,1	7,7	9,8	8,5
Königsberg . . . . . $V/58^m$	1,405	1,395	1,417	1,413
Zugspitze . . . . . J	5,68	5,67	5,88	5,83

Die relativen Differenzen $q_i = \dfrac{I_i - I_4}{I_4}$ sind also:

	q_{10}	q_{15}	q_{22}
Mönchgipfel	$-4{,}9\,\%\odot$	$21{,}0\,\%$	$4{,}9\,\%$
Königsberg	$-0{,}7\,\%$	$0{,}9\,\%\odot$	$0{,}6\,\%$
Zugspitze	$-0{,}2\,\%$	$3{,}5\,\%$	$2{,}6\,\%\odot$

Gemäß unserer Voraussetzung sollen die Verhältnisse $q_{10} : q_{15} : q_{22}$ dieselben in allen Fällen sein. D. h. anschaulich: Wenn in einer Kurve ein Maximum doppelt so groß wie ein anderes Maximum im Verhältnis zu einem gewählten Punkt ist, so ist es auch in den anderen Kurven doppelt so groß wie das letzterwähnte Maximum (obgleich sowohl die absolute als auch die relative Amplitude der beiden Maxima verschieden sein können). Die Frage gilt also, ob eventuelle Abweichungen davon hier der Sonne (mit $\odot$ bezeichnet) folgen. — Es ist:

	$\frac{q_{10}}{q_{15}} = \frac{I_4 - I_{10}}{I_{15} - I_4}$	$\frac{q_{10}}{q_{22}} = \frac{I_4 - I_{10}}{I_{22} - I_4}$	$\frac{q_{22}}{q_{15}} = \frac{I_{22} - I_4}{I_{15} - I_4}$
Mönchgipfel	0,23 $+\odot$	1,00 $+\odot$	0,23
Königsberg	0,78	1,17	0,67
Zugspitze	0,06	0,08 $-\odot$	0,74 $+\odot$

Da die Königsberger Messungen sowohl im Meeresniveau als auch zu der Zeit, wenn die Sonne nur geringe Höhe über dem Horizont hatte und vom Apparat ganz abgeschirmt war, ausgeführt sind, so können wir sie als eine erste Approximation ohne Einfluß der Sonne betrachten und untersuchen, ob die beiden anderen Messungen Abweichungen von den Verhältnissen der Königsberger Messungen in solcher Richtung zeigen, daß man einen Einfluß der Sonne vermuten könnte. Die Richtungen solcher Abweichungen sind mit $+\odot$ und $-\odot$ neben den betreffenden Ziffern markiert. Wie ersichtlich, zeigen sich zwar solche Abweichungen für die Messungen auf der Zugspitze, doch sind sie für die Messungen am Mönchgipfel, wo allerdings ein eventueller Einfluß der Sonne am größten sein sollte, ganz entgegengesetzt gerichtet. Die Frage wird also von diesen Messungen mit Nein beantwortet.

Es ist mir zuletzt eine Freude, den Herren W. Kolhörster und G. von Salis, Berlin, und Herrn J. Ohlsson von der Sternwarte in Lund für anregende und fruchtbare Korrespondenz oder Gespräche über das ganze Problemgebiet herzlich zu danken.

Die Mittel für Rechnerhilfe verdanke ich dem Kungl. Fysiografiska Sällskapet in Lund.

Sternwarte Lund, 7. Juli 1928.

Über eine neue Methode, die Ionisationsspannung der Elemente zu bestimmen.

Von **Snehamoy Datta** und **Sureshchandra Sen** in Calcutta.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1928.)

1. Einleitung.

Die Ionisation besteht nach den modernen Anschauungen über Atombau darin, daß das am losesten gebundene Elektron von seiner Normalbahn nach einer Bahn ins Unendliche außerhalb des Atoms befördert wird. Die hierzu nötige Energie kann die Stoßenergie einer einzigen Anregung sein. Die Energie kann aber auch dem Elektron in verschiedenen Anregungsstufen gegeben werden, dann heißt der Prozeß „Stufenweise Ionisation". So kann die Gesamtenergie mehrerer bombardierender Elektronen oder mehrerer anregender Strahlungen oder beider Effekte die Ionisation durch aufeinanderfolgende Stöße vollziehen (photoelektrische Ionisation und „Photo impact ionisation"). Schließlich kann thermische Anregung allein, oder gefolgt von elektrischer oder optischer Anregung ein Atom ionisieren.

Die hier mitgeteilten Messungen wurden unternommen, um diesen letzten Typus der Ionisation zu untersuchen, nämlich die Ionisation durch die Zusammenwirkung von thermischer und elektrischer Anregung. In der durch metallische Salze gefärbten Bunsenflamme ist eine Wolke thermisch angeregter Atome, ein kleiner Bruchteil davon hat Elektronen in der anstrahlenden Bahn, die eine Energie $V_r . e$ haben, wo V_r die Anregungsspannung der Resonanzlinie bedeutet. Wenn man diese Atome mit Elektronen einer geeigneten Geschwindigkeit bombardiert, kann man Ionisation daran feststellen, so daß bei einer beschleunigenden Spannung von $V_i - V_r$ die Leitfähigkeit der Flamme zunehmen muß, dabei ist V_i die Ionisationsspannung.

Diese Erwartungen sind vollkommen bestätigt worden. Die durch diese Methode gewonnenen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen der Elektronenstoßmethode von Franck und Hertz. Unsere Methode ist für solche Elemente geeignet, die eine Färbung der Bunsenflamme verursachen und für die die Resonanzlinie bekannt ist. Sie ist für solche Fälle vorteilhafter als die Methode von Franck und Hertz, die für Elemente, die erst bei hohen Temperaturen verdampfen oder die stark angreifen (wie Lithium), wegen der experimentellen Schwierig-

keiten ungeeignet ist. In der vorliegenden Arbeit sind Versuche mit den Elementen Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba und Hg ausgeführt worden. Die gewonnenen Ionisationsspannungen stimmen befriedigend mit den aus der Seriengrenze berechneten und aus anderen Methoden früher bekannten Werten überein.

2. Versuche.

Bei Messungen, die ein Studium der Leitfähigkeit der Flamme mit sich bringen, ist es von äußerster Wichtigkeit eine ruhige und gleichmäßig gefärbte Flamme zu erhalten. Es wurde also erhebliche Zeit darauf verwandt, die richtige Anordnung aus den vielen, von verschiedenen Autoren empfohlenen zu wählen, um eine ruhige Flamme zu erzielen. So wurden die Brenner, die McLennan* in seinen Leitfähigkeitsuntersuchungen benutzte, und diejenigen von Eder und Valenta** und Mitscherlich** alle nacheinander versucht. Obwohl Mitscherlichs Vorrichtung eine ziemlich befriedigende Flamme ergab, fanden wir, daß der Zerstäuber, den Bancroft und Weisser*** benutzten (eine Abart von Gouys**** Apparat), noch überlegen und am geeignetsten war, eine ruhige Flamme zu unterhalten. Die elektrischen Verbindungen wurden nach der Skizze (Fig. 1) ausgeführt.

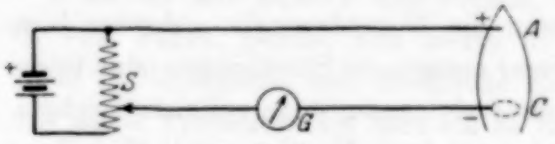


Fig. 1.

Die Kathode C bestand aus einem Ring aus dünner Platinfolie mit einer kreisförmigen Rille. Er war auf einem dicken Platindraht befestigt. Die Anode war auch aus Platin. Mehrere verschiedene Elektronenquellen wurden ausprobiert, ein Stück Thoriumgaze (Teil eines Glühstrumpfes), welches in die kreisförmige Rille der Platinkathode gelegt wurde, fanden wir in unserem Falle am geeignetsten. Die Thoriumgaze konnte leicht zu jeder Zeit von der Kathode entfernt werden, ohne daß die Stellung derselben in der Flamme geändert wurde.

Die Anode A, welche etwa 1 cm über der Kathode gehalten wurde, war mit der positiven Klemme des Potentiometers verbunden. Die Kathode wurde mit dem Rheostaten S über ein Galvanometer G mit hohem Widerstand verbunden, so daß eine beliebige Spannung bis zu einem geeigneten Maximum an die Flamme gelegt werden konnte.

* J. C. McLennan, Proc. Roy. Soc. 1922, S. 587.
** E. C. C. Baly, Spectroscopy 1918, S. 382.
*** Bancroft und Weisser, Journ. phys. chem. **19**, 311, 1915.
**** Gouy, Ann. chim. phys. 1879.

Die Thoriumgaze wurde auf die Kathode gelegt und eine konzentrierte Lösung des zu untersuchenden Metallsalzes in die Flamme eingeführt.

Das Galvanometer wurde mit geeigneten Nebenschlüssen versehen, so daß der Strom bei der Maximalspannung einen Ausschlag verursachte, der gerade noch innerhalb der Skale blieb. Die Salzzufuhr wurde dann abgestellt, die beschleunigende Spannung von Null bis zum Maximum variiert und die entsprechenden Ausschläge notiert. — Die Ablesungen (A) gaben die Zunahme der Leitfähigkeit, welche allein durch die Elektronen verursacht wurde. Der Flamme wurde dann Salz zugeführt, und es wurde eine ähnliche Beobachtungsreihe aufgenommen (B). Diese ergab die Zunahme der Leitfähigkeit durch dissoziierte Metallatome und durch infolge Elektronenstoßes ionisierte Atome, wie in der Theorie auseinandergesetzt wurde. Daraufhin wurde die Thoriumgaze vorsichtig entfernt und eine dritte Beobachtungsreihe angestellt (C). Diese gab die Leitfähigkeit, die nur durch die thermische Dissoziation der Metallatome verursacht wurde. Demnach gibt die Differenz B–C–A der entsprechenden Glieder jeder Reihe den Leitfähigkeitszuwachs, der von den durch Elektronenstoß ionisierten Atomen verursacht wird.

Tabelle 1.

A. Natrium.

Potentiometerablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag			Differenz B–C–A	Zuwachs
		A mit Th allein	B mit Na und Th	C mit Na allein		
5	0,28	2	40	30	8	
10	0,55	5	64	50	9	1
15	0,83	8	85	68	9	0
20	1,10	11	111	91	9	0
25	1,38	15	142	115	12	3
30	1,65	17	167	136	14	2
35	1,93	20	185	149	16	2
40	2,20	24	204	160	17	1
45	2,48	27	219	172	20	3
50	2,75	30	232	180	22	2
55	3,03	34	257	188	35	13
60	3,30	37	273	195	41	6
65	3,58	39	284	200	45	4
70	3,85	42	292	205	45	0
75	4,13	44	301	211	46	1
80	4,40	47	312	218	47	1
85	4,68	51	320	221	48	1
90	4,95	55	331	226	50	2
95	5,23	58	340	232	50	0
100	5,5	60	352	237	55	5

B. Kalium.

Potentiometer-ablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag			Differenz B—C—A	Zuwachs
		A mit Th allein	B mit K und Th	C mit K allein		
5	0,31	4	66	58	4	
10	0,62	9	99	87	3	— 1
15	0,93	12	129	114	3	0
20	1,24	16	150	131	3	0
25	1,55	20	171	147	4	1
30	1,86	24	189	162	3	— 1
35	2,17	28	206	175	3	0
40	2,48	30	220	187	3	0
45	2,79	33	248	198	17	14
50	3,10	37	266	206	23	6
55	3,41	38	279	214	27	4
60	3,72	41	289	220	28	1
65	4,03	43	300	228	29	1
70	4,34	44	314	235	35	6
75	4,65	45	323	240	38	3
80	4,96	47	330	244	39	1
85	5,27	49	340	250	41	2
90	5,58	51	348	255	42	1
95	5,89	53	357	261	43	2
100	6,20	55	364	265	44	1

C. Lithium.

Potentiometer-ablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag			Differenz B—C—A	Zuwachs
		A mit Th allein	B mit Li und Th	C mit Li allein		
5	0,33	8	64	55	1	
10	0,66	11	93	80	2	1
15	0,99	15	125	108	2	0
20	1,32	18	141	122	1	— 1
25	1,65	22	163	139	2	1
30	1,98	27	179	151	1	— 1
35	2,31	31	196	162	3	2
40	2,64	33	210	172	5	2
45	2,97	36	225	182	7	2
50	3,30	38	239	191	10	3
55	3,63	40	267	200	27	17
60	3,96	43	282	208	31	4
65	4,29	46	296	216	34	3
70	4,62	50	309	224	35	1
75	4,95	53	318	228	37	2
80	5,28	55	333	234	44	7
85	5,61	58	344	240	46	2
90	5,94	61	353	245	47	1
95	6,27	64	363	252	47	0
100	6,60	68	373	257	48	1

D. Magnesium.

Potentiometerablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag A mit Th allein	Galvanometerausschlag B mit Mg und Th	Galvanometerausschlag C mit Mg allein	Differenz B−C−A	Zuwachs
5	0,3	7	30	22	1	
10	0,6	12	53	41	0	−1
15	0,9	16	75	58	1	1
20	1,2	19	95	74	2	1
25	1,5	21	112	88	3	1
30	1,8	23	128	100	5	2
35	2,1	26	144	112	6	1
40	2,4	29	159	124	6	0
45	2,7	31	172	133	8	2
50	3,0	34	186	142	10	2
55	3,3	36	210	150	24	14
60	3,6	38	225	158	29	5
65	3,9	41	237	165	31	2
70	4,2	43	247	172	32	1
75	4,5	46	258	179	33	1
80	4,8	48	270	188	34	1
85	5,1	49	285	195	41	7
90	5,4	51	295	202	42	1
95	5,7	53	303	208	42	0
100	6,0	55	313	215	43	1

E. Calcium.

Potentiometerablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag A mit Th allein	Galvanometerausschlag B mit Ca und Th	Galvanometerausschlag C mit Ca allein	Differenz B−C−A	Zuwachs
5	0,365	5	36	29	2	
10	0,73	10	59	47	2	0
15	1,09	14	80	64	2	0
20	1,46	18	94	74	2	0
25	1,83	21	108	84	3	1
30	2,19	25	123	95	3	0
35	2,55	27	135	105	3	0
40	2,92	29	148	115	4	1
45	3,29	31	169	123	15	11
50	3,65	33	182	130	19	4
55	4,01	36	196	139	21	2
60	4,38	38	208	146	24	3
65	4,75	41	222	154	27	3
70	5,11	43	233	161	29	2
75	5,47	45	242	168	29	0
80	5,84	47	251	174	30	1
85	6,21	49	266	179	38	8
90	6,57	52	277	182	43	5
95	6,93	54	289	189	46	3
100	7,30	56	298	194	48	2

F. Strontium.

Potentiometer-ablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag			Differenz B−C−A	Zuwachs
		A mit Th allein	B mit Sr und Th	C mit Sr allein		
5	0,315	3	36	30	3	
10	0,63	8	58	49	1	− 2
15	0,95	13	80	65	2	1
20	1,26	16	98	80	2	0
25	1,57	19	114	92	3	1
30	1,89	23	129	104	2	− 1
35	2,20	26	143	114	3	1
40	2,52	28	156	124	4	− 1
45	2,83	31	167	133	3	− 1
50	3,15	34	190	142	14	11
55	3,46	37	206	151	18	4
60	3,78	40	221	159	22	4
65	4,09	43	234	165	26	4
70	4,41	45	247	173	29	3
75	4,72	49	259	178	32	3
80	5,04	51	270	186	33	1
85	5,35	54	278	191	33	0
90	5,67	57	294	197	40	7
95	5,98	60	303	202	41	1
100	6,30	62	313	210	41	0

G. Barium.

Potentiometer-ablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag			Differenz B−C−A	Zuwachs
		A mit Th allein	B mit Ba und Th	C mit Ba allein		
5	0,315	6	46	37	3	
10	0,63	9	71	58	4	1
15	0,95	13	94	78	3	− 1
20	1,26	16	114	94	4	1
25	1,57	20	132	108	4	0
30	1,89	24	149	120	5	1
35	2,20	29	166	131	6	1
40	2,52	33	183	145	5	− 1
45	2,83	37	198	155	6	1
50	3,15	41	223	164	18	12
55	3,46	44	237	170	23	5
60	3,78	47	254	180	27	4
65	4,09	51	270	188	31	4
70	4,41	53	285	198	34	3
75	4,72	56	297	205	36	2
80	5,04	60	307	210	37	1
85	5,35	63	320	213	44	7
90	5,67	65	332	218	49	2
95	5,98	67	343	223	53	4
100	6,30	70	354	228	56	3

II. Quecksilber.

Potentiometerablesung	Angewandte Spannung	Galvanometerausschlag A mit Th allein	Galvanometerausschlag B mit Th und Hg	Galvanometerausschlag C mit Hg allein	Differenz B−C−A	Zuwachs
5	0,625	8	80	70	2	
10	1,25	13	114	98	3	1
15	1,88	19	144	120	5	2
20	2,5	23	170	140	7	2
25	3,13	27	196	160	9	2
30	3,75	31	220	177	12	3
35	4,38	35	238	187	16	4
40	5,0	39	259	200	20	4
45	5,63	43	290	212	35	15
50	6,25	47	306	224	35	0
55	6,88	51	320	233	36	1
60	7,5	55	333	241	37	1
65	8,13	58	345	249	38	1
70	8,75	62	356	257	37	−1
75	9,38	65	367	264	38	1
80	10,0	68	379	272	39	1
85	10,63	70	393	279	44	5
90	11,25	72	404	287	45	1
95	11,88	75	415	295	45	0
100	12,50	78	426	303	45	0

3. Resultate.

Die Versuche wurden an den Metallen: Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, Ba und Hg ausgeführt. In jedem Falle wurde eine Anzahl einzelner Messungen angestellt; die Resultate, die in den vorstehenden Tabellen angegeben sind, wurden als eine typische Beobachtungsreihe ausgesucht.

Tabelle 2.

Element	Spannung beim ersten Knick $V_i - V_r$ Volt	V_r aus spektroskopischen Angaben berechnet	V_i beobachtet	Spannung beim zweiten Knick V_i Volt	V_i aus der spektroskopischen Seriengrenze berechnet
Na . . .	3,05	2,10	5,15	5,50	5,116
K . . .	2,85	1,61	4,46	4,35	4,321
Li . . .	3,60	1,84	5,44	5,30	5,368
Mg . . .	3,30	4,33	7,67	—	7,613
	5,10	2,70	7,80	—	—
Ca . . .	3,25	2,92	6,17	6,25	6,087
Sr . . .	3,15	2,68	5,83	5,67	5,670
Ba . . .	3,15	2,23	5,38	5,35	5,188
Hg . . .	5,62	4,87	10,40	10,55	10,392

In jedem Falle zeigen die Stromspannungskurven Knicke beim Potential $V_i - V_r$ und V_i (siehe Fig. 2, 3 und 6a), wie zu erwarten ist.

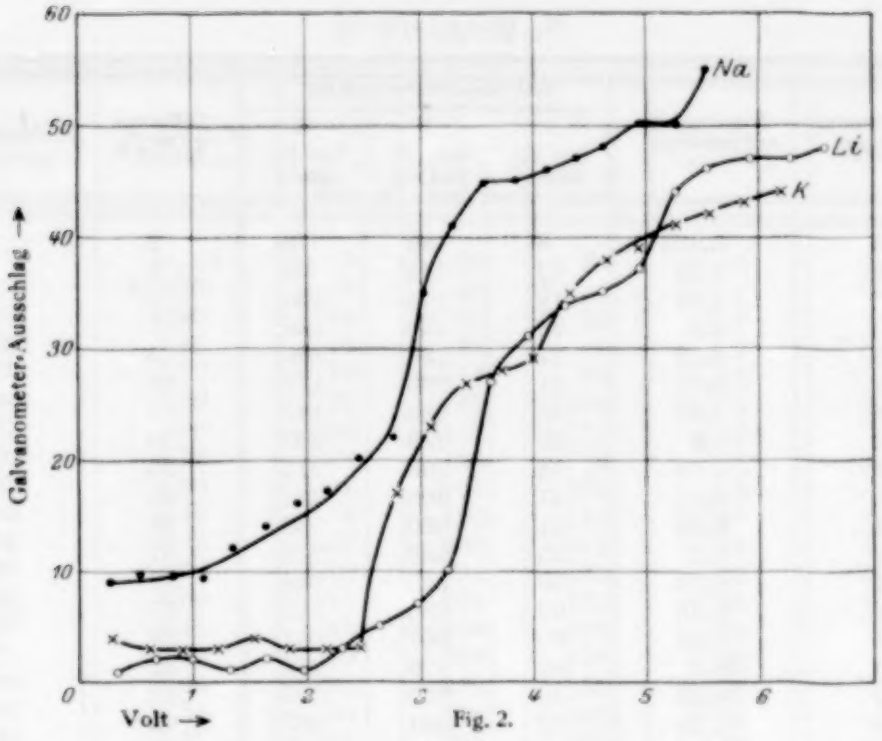


Fig. 2.

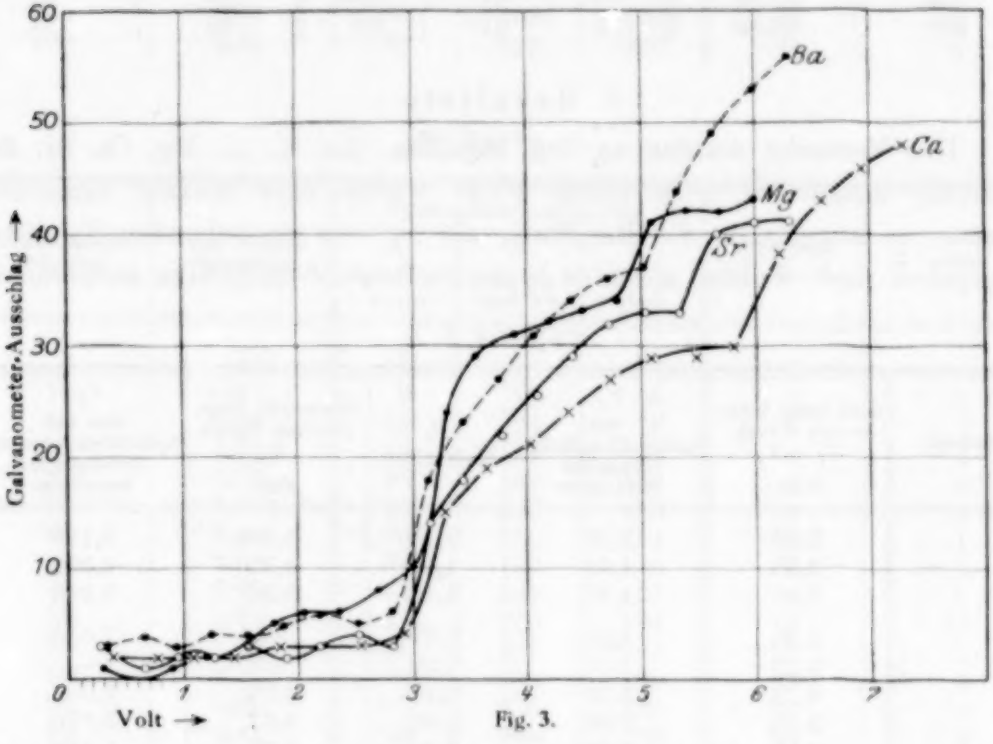


Fig. 3.

Die Stellungen der Knicke für die verschiedenen Beobachtungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze einigermaßen gut überein. Die Werte der Ionisationsspannungen gehen befriedigend mit den aus der spektroskopischen Seriengrenze berechneten zusammen, wie in Tabelle 2 gezeigt wird.

4. Diskussion der Resultate.

Es erhebt sich zuerst die Frage, wie die stoßenden Elektronen bei dem verhältnismäßig hohen Druck der Bunsenflamme genügende Energie aufnehmen können, um die angeregten Metallatome zu ionisieren. Hoher Druck setzt die mittlere freie Weglänge herab, und damit die Wahrscheinlichkeit, daß die stoßenden Elektronen genügende Energie bekommen. In unserem Falle jedoch liegen die Verhältnisse etwas anders. Die Resonanzspannungen der Flammengase liegen alle hoch, so daß der Stoß eines Elektrons verhältnismäßig niedriger Geschwindigkeit mit diesen Molekülen als elastischer Stoß* betrachtet werden kann. Die Möglichkeit, daß ein freies Elektron Energie bekommt, hängt nur vom Partialdruck der Metalldämpfe in der Flamme ab. Dieser Partialdruck ist jedoch sehr klein. von der Größenordnung 10^{-6} cm, so daß die wirksame freie Weglänge für den Zweck ausreicht. Überdies ist in der Flamme der Potentialgradient in der Nähe der Kathode viel größer, so daß der Spannungsabfall pro mittlere freie Weglänge in diesem Gebiet viel größer ist; daher erreichen die Elektronen früher die volle Geschwindigkeit des angelegten Feldes, bevor sie erstmalig mit einem Atom zusammenstoßen.

Aber obgleich nach der entwickelten Theorie die Möglichkeit einer solchen Ionisation besteht, kann der Ionisationsstrom doch aus folgenden Gründen nicht groß sein:

1. Die mittlere Lebensdauer eines angeregten Atoms ist etwa 10^{-8} Sekunden, folglich ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein mit der nötigen Energie versehenes Elektron ein angeregtes Atom trifft, sehr niedrig. Wenn aber die Wahrscheinlichkeit auch niedrig ist, so deuten genügende Tatsachen darauf hin, daß es doch vorkommt; z. B. kann man in Quecksilber mit der niedrigsten Resonanzspannung einen Bogen zünden, auch findet man in Helium wahre Ionisation bei der Resonanzspannung**.

2. Der Bruchteil Atome in der ersten Anregungsstufe bei der Temperatur der Bunsenflamme ist sehr klein (von der Größenordnung $4 . 10^{-6}$ bei Natrium).

3. Es sind Gase in der Flamme anwesend, die eine große Elektronenaffinität haben, z. B. Sauerstoff, welche die von der Thoriumgaze emittierten Elektronen einfangen, ihre Zahl vermindern und so die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes herabsetzen.

---

* Phil. Mag. (6) **40**, 571, 1920.

** Richardson and Bazzoni, Nature **98**, 1916.

Was die erhaltenen Kurven betrifft, so ergibt die Theorie, daß ein plötzliches Ansteigen des Stromes bei zwei bestimmten Spannungen ($V_i - V_r$ und V_i) vorhanden sein sollte, im übrigen sollte die Kurve beinahe parallel der Spannungsordinate laufen. Die erhaltenen Kurven zeigen statt dessen ein langsames Anwachsen des Stromes bis zum ersten Knick und danach ein schnelles und gleichmäßiges Weitersteigen. Dies kann so erklärt werden, daß einige Elektronen eine größere Geschwindigkeit haben (die Elektronen haben eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung) und dadurch über eine größere Energie verfügen, als der

Fig. 4.

angelegten Spannung entspricht. Andererseits kann man zeigen, daß in 10 % der Fälle Stöße vorkommen, bevor $^1/_{10}$ der mittleren freien Weglänge vom stoßenden Elektron zurückgelegt wurde*. Folglich beginnt die Ionisation, die theoretisch erst bei $V_i - V_r$ vorhanden sein sollte, durch die Anwesenheit von schnellen Elektronen schon vorher und wird andererseits durch frühzeitig zusammenstoßende Elektronen erst vollständig, wenn die Spannung $V_i - V_r$ überschritten wird. Deshalb wird der Knick bei $V_i - V_r$, wo man einen scharfen Anstieg erwartet, ganz erheblich verwischt.

Zweitens ist Ionisation durch aufeinanderfolgende Stöße ein sehr wichtiger Faktor, der die Form der Kurven beeinflußt. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Ionisation wird größer, sobald die Spannung

* Crowther, Ions, Electrons and Ionising Radiations, S. 53.

$V_i - V_r$ erreicht ist. Für alle untersuchten Metalle (außer Mg) ist $V_i - V_r$ größer als $\frac{1}{2} V_i$, so daß für jede Spannung $V_i - V_r$ und darüber nur zwei aufeinanderfolgende Elektronenstöße dem Atom mehr Energie

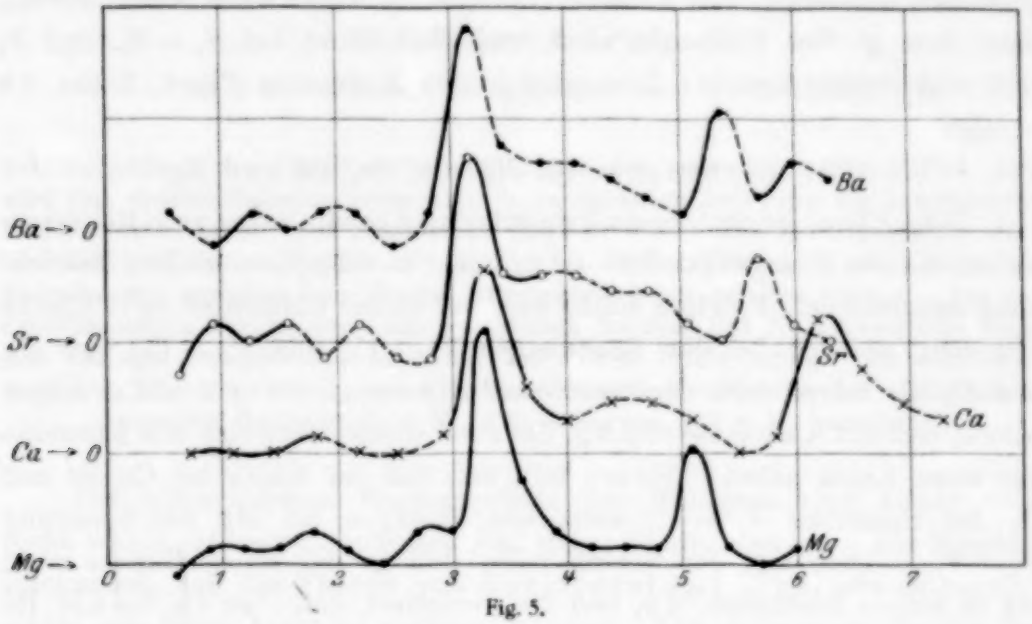


Fig. 5.

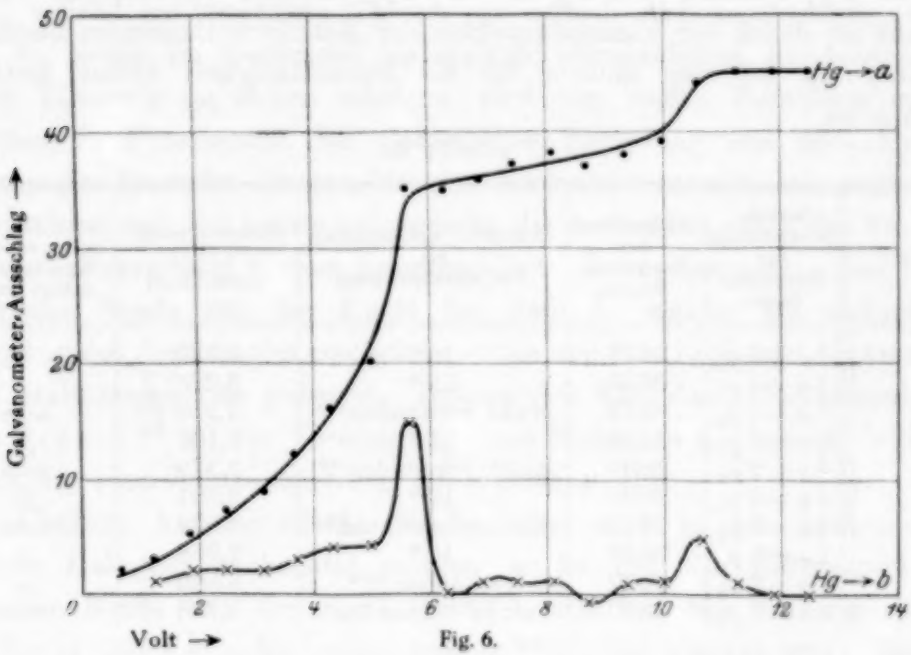


Fig. 6.

zuführen können, als für die Ionisation nötig ist. Nachdem also der Punkt $V_i - V_r$ erreicht ist, wird der Ionisationsstrom die Tendenz haben, allmählich anzusteigen, und die Zunahme bei V_i wird infolgedessen herabgesetzt.

Anstatt Ionisationsstrom und beschleunigende Spannung gegeneinander aufzutragen, kann man die aufeinanderfolgenden Differenzen, die in der letzten Spalte von Tabelle 1 angegeben sind, gegen die Spannung graphisch darstellen. Die Faktoren, welche die Kurve verwischen, werden dann zum großen Teile eliminiert, und der Effekt bei $V_i - V_r$ und V_i tritt viel stärker hervor. Dies wird in den Kurven in Fig. 4, 5 und 6 b gezeigt.

5. Beobachtungen an Mg, Ca, Sr, Ba und Hg.

Diese Elemente, welche ein Triplettsystem haben, haben zwei Resonanzlinien, die den Übergängen $1s - 2p_1$ und $1s - 2p_2$ in der alten Bezeichnung entsprechen. Folglich sollte man bei diesen Elementen zwei Knicke erwarten, nämlich bei den Spannungen $V_i - V_{r_1}$ und $V_i - V_{r_2}$, wo V_{r_1} und V_{r_2} die betreffenden Resonanzspannungen sind. Fig. 3 und 5 zeigen jedoch, daß mit Ausnahme von Mg, das zwei Knicke aufweist, alle Elemente nur einen Knick haben. Ferner fällt auf, daß der Knick bei Ca, Sr und Ba der Spannung $V_i - V_{r_1}$ entspricht, dagegen bei Hg der Spannung $V_i - V_{r_2}$. Dies legt den Schluß nahe, daß in der Bunsenflamme wohl Mg in beiden Zuständen, $2p_1$ und $2p_2$, existiert, daß aber Ca, Sr und Ba nur im $2p_1$-Zustand und Hg nur im $2p_2$-Zustand vorkommen. Diese Ansicht ist durch die Flammenspektra der Metalle vollkommen bestätigt, wodurch ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit dieser Methode gegeben ist.

Tabelle 3.

Metall	Serienbezeichnung der Resonanzlinien	Wellenlänge der Resonanzlinien	Intensität u. Charakter im Flammenspektrum	Entsprechende $V_i - V_r$ (berechnet)	Ob entsprechender Knick beobachtet wurde
Mg	$1s - 2p_2$	4572	10*	4,913	ja
	$1s - 2p_1$	2853	10*	3,286	ja
Ca	$1s - 2p_2$	6575	nicht vorhanden**	4,209	nein
	$1s - 2p_1$	4228	10*	3,167	ja
Sr	$1s - 2p_2$	6895	nicht vorhanden**	3,879	nein
	$1s - 2p_1$	4608	10*	2,991	ja
Ba	$1s - 2p_2$	7913	nicht verzeichnet**	3,628	nein
	$1s - 2p_1$	5537	10*	2,958	ja
Hg	$1s - 2p_2$	2537	vorhanden***	5,526	ja
	$1s - 2p_1$	1850	nicht vorhanden	3,718	nein

Presidency College, 1927.

* Aus Watts index of Spectra.
** Aus Atlas typischer Spektra.
*** Aus McLennans Beobachtungen, Proc. Roy. Soc. (A) **92**, 1916.

Untersuchungen über die ultraviolette Fluoreszenz des JBr-Dampfes.

Von **A. Filippov** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1928.)

Bei Bestrahlung des JBr-Dampfes mit Linien, die kurzwelliger als 2000 Å sind, wird eine violette Emission beobachtet, deren spektrale Zerlegung ein kompliziertes Bandensystem ergibt. Die Fluoreszenz des JBr wird durch Fremdgaszusatz stark beeinflußt: es treten Banden hervor, die bei Stickstoffzusatz in eine Reihe von Einzelbanden zerfallen und die bis Atmosphärendruck erhalten bleiben. Aus den experimentellen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die ultraviolette Emission des JBr-Dampfes bei Anregung der JBr-Moleküle erfolgt. Es wird noch kurz über die Fluoreszenz des JCl-Dampfes und die Spektra der elektrodenlos erregten Gemische $J_2 + N_2$, $JBr + N_2$ und $JCl + N_2$ berichtet.

Die ultravioletten Bandenspektra der Halogene sind bisher noch recht wenig erforscht. Indessen sind diese Bandenspektra in der Hinsicht interessant, daß die Theorie von Heurlinger und Lenz, wie es scheint, einige von ihnen nicht zu erklären vermag. Die gelbgrünen Banden des Jods, welche die erwähnte Theorie so einfach und anschaulich erklärt und die somit im Gegensatz zu einigen ultravioletten Bandenspektren dieses Elements zu stehen scheinen, sind von vielen Forschern in Absorption, in Fluoreszenz, bei elektrischer Entladung und auch bei Erhitzung des Dampfes bis zur Rotglut beobachtet worden. Die einfache Handhabung mit Jod lenkte naturgemäß die Aufmerksamkeit der Forscher auf das ultraviolette Gebiet hauptsächlich dieses Elements. Die kontinuierliche Bande mit der Kante bei 3460 Å, welche bei elektrischer Erregung des Joddampfes erscheint, wurde von Gerlach und Gromann* als Affinitätsspektrum gedeutet. Bekanntlich wird das Affinitätsspektrum nach Franck** bei der Vereinigung eines Elektrons mit einem elektrisch neutralen, aber elektronegativen Atom ausgestrahlt.

Ähnliche kontinuierliche Banden sind auch in den Spektren der anderen Halogene beobachtet worden: so ist bei dem Bromdampf eine intensive Bande mit der Kante 2930 Å und bei dem Chlordampf mit der Kante 2610 Å aufgefunden worden***. Die ultravioletten Banden-

* W. Gerlach und E. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.

** J. Franck, ZS. f. Phys. **5**, 428, 1921.

*** E. Ludlam und W. West, Proc. Edinburgh **44**, 185, 1924; W. Gerlach und E. Gromann, Naturw. **13**, 608, 1925.

spektra des Jods wurden außer der bei elektrischer Entladung auftretenden auch in Fluoreszenz beobachtet.

Das ultraviolette Fluoreszenzspektrum des Joddampfes, welches aus zahlreichen zwischen 2000 und 4800 Å liegenden Banden besteht, ist von Mc Lennan* entdeckt. In seinen eingehenden und interessanten Untersuchungen hat Oldenberg** gezeigt, daß die kontinuierliche Jodbande mit der Kante bei 3460 Å durch Zusatz von Gasen zum Vorschein gebracht werden kann. Das Auffallendste ist aber, daß bei Beimischung von Fremdgasen, insbesondere von Stickstoff, die kontinuierliche Bande bei 3460 Å in eine Reihe dichter und enger Einzelbanden zerfällt. Die Auflösung der Bande 3460 in eine Reihe von Einzelbanden ist nicht von der Art der Anregung des Joddampfes abhängig. Cario und Oldenberg*** haben bei elektrischer Anregung des reinen Joddampfes in einer engen Kapillare die Aufspaltung der Bande 3460 beobachtet. Die Aufspaltung der Bande 3460 in eine Reihe von Einzelbanden macht ihre Deutung als Affinitätsspektrum unmöglich. Steubing**** hat die Vermutung ausgesprochen, daß die Bande 3460 einer hypothetischen Unbeständigkeit der äußersten Elektronenhülle des Halogenatoms zuzuschreiben ist. Born und Franck† schlagen, als eine mögliche Erklärung, versuchsweise die Ausbildung von nicht voll gequantelten Molekülen („Quasi-Molekülen") vor. Oldenberg schrieb zuerst diese Bande der Wiedervereinigung von negativen und positiven Jodionen zu, welche vorher durch Zusammenstöße der hochangeregten Jodmoleküle mit Fremdgasmolekülen entstehen sollten. Die Energie, welche bei der Reaktion $J^+ + J^- = J_2$ frei wird, beträgt 5,8 Volt und ist für die Ausstrahlung der Bande 3460 mehr als hinreichend. Die Untersuchung der Einwirkung des elektrischen Feldes auf die Fluoreszenz des Joddampfes veranlaßte aber Oldenberg††, die oben erwähnte Hypothese umzuändern und anzunehmen, daß die durch Absorption des kurzwelligen Lichtes hochangeregten Moleküle bei Zusammenstößen in einen sonst verbotenen Zustand gelangen, der im thermisch dissoziierten, elektrisch angeregten Joddampf einer Stufe des Ionenvereinigungsvorgangs zugeschrieben werden kann.

---

* J. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 289, 1913; **91**, 23, 1914.
** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1, 1923; **25**, 136, 1924.
*** G. Cario und O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **31**, 914, 1925.
**** W. Steubing, ZS. f. Phys. **32**, 159, 1925.
† M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.
†† O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **27**, 189, 1924.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß wir noch weit von dem richtigen Verständnis der die ultraviolette Fluoreszenz hervorrufenden Prozesse entfernt sind. Das experimentelle Material ist dazu noch zu dürftig.

Die ultraviolette Fluoreszenz der Dämpfe Br_2, JBr und JCl ist meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Die Untersuchungen von L. und E. Bloch* beziehen sich auf die Anregung der Brom- und Chlordämpfe mit weichen Röntgenstrahlen. Die von diesen Forschern aufgefundenen Spektra stehen anscheinend mit den von Gerlach und Gromann sowie Ludlam und West untersuchten kontinuierlichen Gebilden in keinem Zusammenhange.

Die Methode der optischen Anregung hat vor der Methode des Elektronenstoßes, um so mehr vor der gewöhnlichen elektrischen Entladung bei Untersuchungen der Moleküle eine Reihe von Vorzügen.

Bei optischer Anregung können die Energiestufen im allgemeinen genauer bestimmt werden. Die Verunreinigungen leuchten außerdem nicht mit erheblich größerer Intensität, als es ihrem Partialdruck entspricht. Als Nachteil fällt die nicht sehr große Intensität des erregten Lichtes ins Gewicht, die nicht immer durch beliebig große Expositionszeiten zu kompensieren ist.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Absicht, die ultraviolette Fluoreszenz der Dämpfe des Br_2, JBr und JCl aufzufinden und zu untersuchen. Es war zu erwarten, daß durch Heranziehen der Halogenverbindungen miteinander in den Kreis der Untersuchung außer den Halogenen selbst nähere Angaben über die Elementarvorgänge, welche mit Ausstrahlung der ultravioletten Banden verknüpft sind, erhalten werden können.

Die Darstellung der Präparate. Bei Darstellung des JBr wurde trockenem Jod, welches sich in einem U-Rohre befand, ein wenig mehr als die berechnete Menge Brom beigemischt. Das Gemisch wurde bis etwa 40° erwärmt und das überschüssige Brom mit einem trockenen Kohlensäurestrom vertrieben. Für einige Versuche wurden Gemische aus 70 und 5 Atomprozent Brom und 30 bzw. 95 Atomprozent Jod dargestellt. Die Zusammensetzung der Gemische wurde nach den von Meerum-Terwogt** angegebenen Schmelz- und Erstarrungspunkten bestimmt. Bei Darstellung des JCl wurde über trockenes Jod so lange

---

* L. und E. Bloch, C. R. **184**, 744, 1927.

** P. Meerum-Terwogt, ZS. f. anorg. Chem. **47**, 203, 1905.

Chlorgas geleitet, bis das Jod völlig flüssig wurde. Das Chlorgas wurde vorher durch eine Waschflasche mit Wasser und zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. Das so dargestellte JCl enthielt eine kleine Menge von freiem Jod. Später habe ich ein fertiges JCl-Präparat von Kahlbaum bekommen. Das verwendete chemisch reine Jod und chemisch reine Brom wurden von derselben Firma bezogen.

Das Beobachtungsverfahren. Als Lichtquelle diente ein kondensierter, zwischen Elektroden aus verschiedenen, möglichst chemisch reinen Metallen von einer großen Induktionsspule betriebener Funken. Das Licht des Funkens wurde mittels einer lichtstarken Quarzlinse durch den Dampfbehälter geschickt. Es wurden Maßnahmen zur Vermeidung von zerstreutem Licht getroffen. Der Dampfbehälter bestand aus einem etwa 2,5 cm weiten und 6 cm langen Quarzrohr mit einem Ansatzrohr und mit ausgeblasenem, dünnwandigem Fenster an dem einen Ende. Da die Dämpfe des Br_2, JBr und JCl Vakuumkitte stark angreifen, wurden alle Versuche mit abgeschmolzenen Dampfbehältern ausgeführt. Um kleine Drucke der untersuchten Substanz zu erhalten, wurde ein Teil des Ansatzrohres mit Kupferblech umgeben und mit Kupferdraht möglichst regelmäßig bewickelt. Durch Eintauchen der Enden des Kupferdrahtes in einen Behälter mit flüssiger Luft auf verschiedene Tiefe konnte der Dampfdruck leicht verändert werden. In einigen Fällen wurde das Ansatzrohr in ein Kältebad aus Kochsalz und Schnee eingeführt. Alle Aufnahmen wurden mit dem Quarz-Flußspat-Spektrographen von Zeiss ausgeführt. Bei Aufnahmen des Fluoreszenzleuchtens wurden die Ilford-Platten Monarch und Iso-Zenith verwendet, welche für den grünen Teil des Spektrums mit Pinaverdol sensibilisiert wurden. Die Expositionszeiten waren dabei 5 bis 18 Stunden.

Die Anregung des Bromdampfes. Die Versuche, den Bromdampf mit den von $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm dickem Quarzglas (Dicke des Quarzfensters) durchgelassenen Linien anzuregen, fielen negativ aus. Keiner von den verwendeten Funken vermochte ein sichtbares oder ultraviolettes Leuchten des Bromdampfes hervorzubringen. Versuche mit dem Eisenbogen blieben gleichfalls ohne Erfolg. Bei allen diesen Versuchen wurde der Dampfdruck des Bromdampfes von 1 bis 130 mm verändert. Auch bei Zusatz von 250 mm Stickstoff wurde bei Bestrahlung mit kurzwelligem Lichte kein Leuchten hervorgerufen. Wenn wir nicht annehmen wollen, daß die ultraviolette Fluoreszenz des Bromdampfes hundertmal schwächer ist als die des Jods, so kann das Anregungsgebiet dieser Fluoreszenz nur unterhalb 1850 Å liegen.

Die Fluoreszenz des JBr-Dampfes. Bei Bestrahlung des JBr-Dampfes mit einem Aluminiumfunken tritt ein violettes Leuchten auf, welches etwas schwächer ist als bei reinem Jod. In Fig. 1 ist unten das Fluoreszenzspektrum des Jods bei Zusatz einiger Millimeter Luft (die Bande 3460 ist deutlich sichtbar), oben das Fluoreszenzspektrum des JBr-Dampfes abgebildet. Die über beide Spektra reichenden Linien sind Spektrallinien des zur Anregung verwendeten Aluminiumfunkens. Bei der Ausführung der hier wiedergegebenen Aufnahme des JBr-Leuchtens wurde das Ansatzrohr abgekühlt. Seine Temperatur schwankte

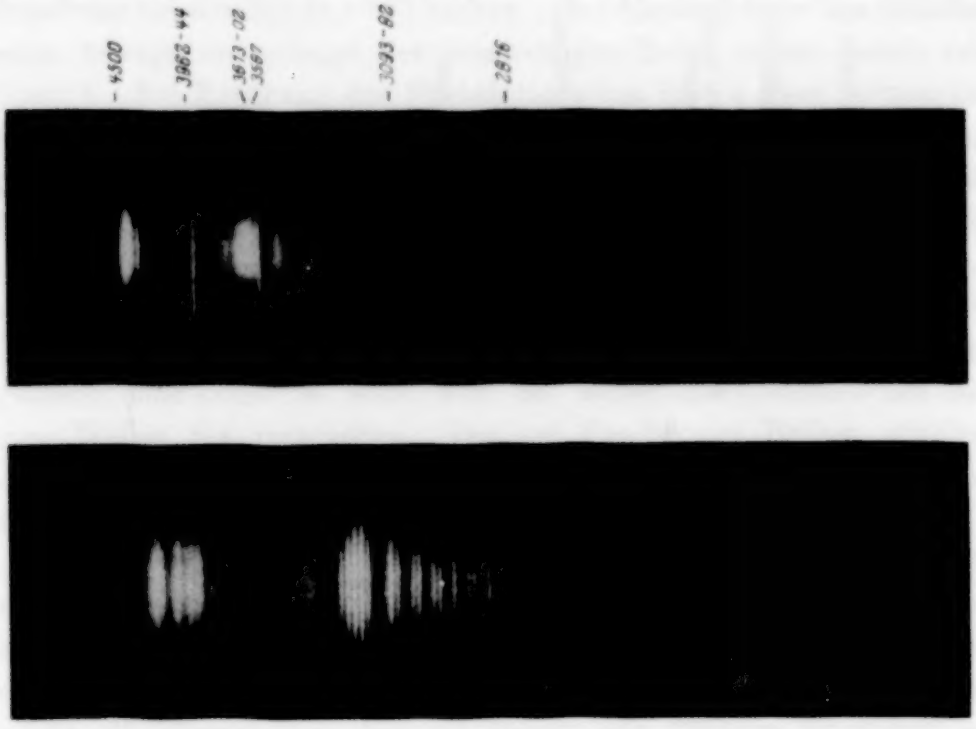


Fig. 1.

während dieses Versuches von — 17° bis — 20°. Die Abhängigkeit des JBr-Dampfdruckes von der Temperatur ist leider unbekannt. Eine Schätzung nach der Troutonschen Regel ergibt für die erwähnte Temperatur etwas weniger als 1 mm. Der Dampfdruck des Jods bei dieser Temperatur ist kleiner als 0,01 mm.

In dem Fluoreszenzspektrum des JBr-Dampfes konnten folgende Banden festgestellt werden: 2890, 2915, 2935, 2960, 2995, 3015, 3050, 3120, 3160, 3205, 3265, 3325, 3400, 3500, 3650, 3705, 3770, 3855, 4055, 4160, 4210, 4365 und 4495 Å. Außer den erwähnten Banden konnten in der Gegend 4675 und 4850 Å noch zwei Banden beobachtet werden. Diese Banden treten in den Aufnahmen nicht so deutlich wie

die ersten hervor, da sie von Aluminiumlinien und -banden überlagert sind. Die Wellenlängenmessungen können keine große Genauigkeit beanspruchen, da alle Banden des JBr sehr diffus sind und keine deutlichen Maxima haben, im Sichtbaren auch infolge der kleinen Dispersion des verwendeten Quarzspektrographen, und dienen mehr zur Identifizierung der Banden. Zur Aufdeckung etwaiger zwischen 1850 und 2200 Å liegender Banden wurde das JBr-Fluoreszenzspektrum auf öl-sensibilisierten Platten photographiert. Es konnte aber kein nennenswertes Leuchten in dem erwähnten Gebiet aufgefunden werden.

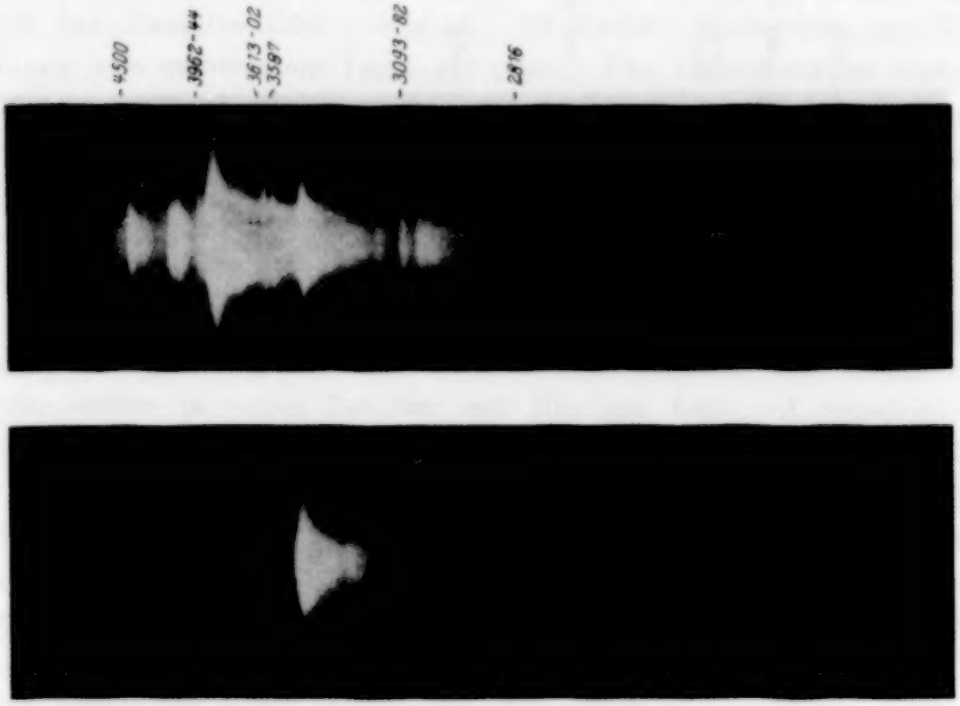


Fig. 2.

Wird dem Dampfe des JBr oder J_2 Stickstoff von 250 mm zugesetzt, so verändern sich die Fluoreszenzspektra beider Substanzen grundsätzlich. Die Farbe des Leuchtens schlägt bei JBr aus dem Violetten ins Blaue, beim Jod aus dem Violetten ins Tiefgrüne um. In Fig. 2 ist oben das Fluoreszenzspektrum des JBr, unten dasjenige des J_2 bei Zusatz von 250 mm Stickstoff wiedergegeben. Die beiden Aufnahmen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die übergreifenden Linien sind wieder Aluminiumlinien. Wie man aus Fig. 2 ersieht, besteht das Fluoreszenzspektrum des JBr bei Zusatz von 250 mm Stickstoff aus Banden mit deutlich ausgeprägten Maxima: 3045, 3160, 3425, 3550, 3715, 3860, 4085, 4140, 4220, 4370 und 4495 Å. Außer diesen Banden

sind im langwelligen Teil des Spektrums noch die Banden 4675, 4900 und 5100 Å zu erkennen. Die Bande mit dem Maximum bei 3425 ist in Fluoreszenz des Joddampfes zum erstenmal von Oldenberg beobachtet worden. Die Bande 5100 ist in Fluoreszenz von demselben Forscher aufgefunden und als Photochemilumineszenzspektrum gedeutet worden. Die Maxima der Banden des JBr-Fluoreszenzspektrums liegen bei Stickstoffzusatz meist an der langwelligen Seite der Banden, welche nach dem Ultraviolett zu verblassen. An einigen Banden ist eine Aufspaltung in eine Reihe von Einzelbanden zu erkennen. Besonders deutlich tritt die Aufspaltung bei der Bande 3045 hervor. Der Abstand zwischen einzelnen Banden beträgt im Anfange des langwelligen Teiles dieser Bande rund 160 cm^{-1}. Bei Erhöhung des Stickstoffdruckes bis zu einer Atmosphäre bleiben die Intensität und das Aussehen des beschriebenen Bandenspektrums voll erhalten. Auch bei Zusatz von Luft erhält man dieselben Banden wie mit Stickstoff, sie sind aber verschwommener und lassen keine Struktur erkennen. Wird dem JBr-Dampf spektral reines Helium von 250 mm Druck zugesetzt, so tritt im allgemeinen dasselbe Spektrum wie bei Stickstoffzusatz auf. Die Maxima der Banden sind aber hier schwach angedeutet und nicht so weit wie bei hohen Stickstoffdrucken nach langen Wellen hin verschoben. Das bei Zusatz von Helium erhaltene Spektrum erinnert seinem Aussehen nach an das Fluoreszenzspektrum des Jod-Broms bei Stickstoffdruck von einigen Zentimetern.

Es ist zu erwähnen, daß die Aufspaltung der Banden in eine Reihe von Einzelbanden besonders deutlich hervortritt, wenn dem Dampfe des JBr ein Gemisch von Edelgas-Stickstoff zugesetzt wird. Es wurden auch Versuche mit Gemischen von 5 und 70 Atomprozent Brom und 95 bzw. 30 Atomprozent Jod bei Zusatz von 250 mm Stickstoff ausgeführt. In den Aufnahmen, welche mit dem ersteren (95 % J, 5 % Br) erhalten wurden, war die Bande 3425 die stärkste. (In Fig. 2 ist die Bande 3860 am intensivsten.) Bei Versuchen mit dem zweiten 30 % J, 70 % Br) Gemisch war das Fluoreszenzleuchten sehr schwach, obgleich das Ansatzrohr abgekühlt wurde. In den von mir erhaltenen Aufnahmen war die Bande 3425 im Vergleich mit 3860 fast ganz unterdrückt.

Diese Versuche sprechen dafür, daß die Banden 3425 und 3860 verschiedenen Trägern zugeschrieben werden müssen.

Bei Erhitzung der Mischung von JBr und Stickstoff werden die Einzelbanden des Fluoreszenzspektrums verwaschener; ihre Lage ändert sich aber nicht wesentlich. In den auf mit Paraffinöl sensibilisierten

Platten ausgeführten Aufnahmen konnte im Gebiet 1850 bis 2200 Å kein nennenswertes Leuchten des JBr-Stickstoffgemisches aufgefunden werden.

Das Anregungsgebiet. Beim Einschalten einer dünnen Gelatinefolie oder einer dicken Quarzglasplatte in den Gang der erregenden Strahlung wird alles Leuchten völlig unterdrückt. Das beweist, daß die den JBr-Dampf erregenden Linien kurzwelliger als 2200 Å sind. Um die Grenze der Anregung des JBr-Dampfes genauer zu bestimmen, wurde ein lichtstarker Quarz-Flußspat-Monochromator verwendet. Die Untersuchungen wurden hauptsächlich mit Behältern ausgeführt, in welchen dem JBr-Dampf Stickstoff beigemischt war. Das Leuchten ist in diesem Falle kräftiger und infolge des Umschlagens der Farbe des Leuchtens aus dem Violetten ins Blaue der visuellen Beobachtung besser zugänglich. Die visuellen Beobachtungen zeigten, daß die Fluoreszenz im JBr-Dampf durch folgende Linien angeregt wird: 1854—62, 1935 und 1990 des Al, 1861 des Co, 1893 und 1908 des Tl, 1900 des Sn und 2026 (?) des Zn. Eine besonders starke Anregung wird durch die Linien 1854—62 des Al und 1861 des Co hervorgerufen. Bei den Untersuchungen nach der Methode der gekreuzten Spektra wurde das Spektrum des Aluminiumfunkens vertikal in das Innere des Gefäßes mit JBr-Dampf geworfen. Das Licht der einzelnen Linien des Spektrums entsprechenden Fluoreszenzbündel wurde mit dem Quarzspektrographen von Zeiss in horizontaler Richtung zerlegt. Das Aluminiumdublett 1854—62 erregt sämtliche in Fig. 2 abgebildeten Banden des JBr-Dampfes. In den durch die Linien 1935 und 1990 des Aluminiums angeregten Bündeln konnten nur die stärksten Banden des JBr-Dampfes nachgewiesen werden. Die Abwesenheit der schwächeren Banden kann aber, entsprechend der geringen Intensität des durch die erwähnten Linien erregten Leuchtens, gänzlich durch die zu kurze (30 Stunden) Aufnahmezeit erklärt werden.

Hieraus ist zu schließen, daß die Anregungsgrenze in der Nähe von 2000 Å liegt, und daß die Banden des JBr stets als Ganzes ausgestrahlt werden.

Letzteres wurde noch durch Anregung des Dampfes mit unzerlegtem Lichte der Tl-, Sn-, Cd- und Zn-Funken geprüft. In den Aufnahmen wurde immer dasselbe Spektrum erhalten, und es konnte keine nennenswerte Änderung der Struktur und der Intensitätsverteilung beobachtet werden.

Die Unabhängigkeit von der erregenden Wellenlänge macht die ultraviolette Fluoreszenz des JBr-Dampfes der Fluoreszenz komplizierter zu der aromatischen Reihe gehörender organischer Verbindungen ähnlich.

Etliche von den genannten Beobachtungen wurden auch mit J_2-Dampf bei Zusatz von 250 mm Stickstoff angestellt. Hier sind außer den schon bei JBr erwähnten Linien noch die Linien 2026 und 2063 des Zinkfunkens wirksam. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Pringsheim*, nach der Joddampf bei Zimmertemperatur zwischen 2100 und 3000 Å durchsichtig ist, und kann daher nicht bei Bestrahlung mit in dem erwähnten Gebiet liegenden Linien erregt werden.

Die Fluoreszenz des JCl-Dampfes. Die ersten Versuche, den JCl-Dampf durch das kurzwellige Licht anzuregen, blieben ohne Erfolg. Bei Bestrahlung des Dampfes des von mir dargestellten JCl-Präparats wurde zwar ein violettes Leuchten hervorgerufen, die spektrale Zerlegung des erregten Lichtes zeigte aber, daß es zum größten Teil nicht dem JCl zugeschrieben werden kann. In den von mir erhaltenen Spektrogrammen traten mit genügender Intensität nur die diffusen McLennanschen Banden auf. Das Auftreten der Jodbanden wird verständlich wenn wir uns erinnern, daß die von mir dargestellten Präparate etwas freies Jod erhielten.

Da das Leuchten des JBr- und J_2-Dampfes bei Stickstoffzusatz an Intensität gewinnt und dabei stark ausgeprägte Maxima auftreten, so war zu erwarten, daß die Versuche, ein Gemisch von Stickstoff und JCl anzuregen, größeren Erfolg haben werden. Die Versuche wurden, wie üblich, mit abgeschmolzenen Dampfbehältern ausgeführt. Auf den entwickelten Platten konnte man eine Bande mit einem Maximum bei 4350 Å auffinden. Die kleine Intensität des in dem JCl-Dampf erregten Leuchtens gab leider nicht die Möglichkeit, es näher zu untersuchen.

Elektrische Erregung der Gemische $J_2 + N_2$, $JBr + N_2$ und $JCl + N_2$. Diese Versuche wurden in der Absicht angestellt, die in der Fluoreszenz beobachteten Spektra der erwähnten Gemische möglichst intensiv zu erhalten. Den Dämpfen des J_2, JBr oder JCl, welche sich in abgeschmolzenen Behältern aus Quarzglas befanden, wurde Stickstoff von 80 bis 100 mm beigemischt. Zur Anregung wurden Hochfrequenzströme — die Teslaströme — gewählt.

In den Spektrogrammen des mit Teslaströmen erregten Leuchtens des $J_2 + N_2$ konnte man die Banden mit den Maxima 2617, 2880, 3425 Å und eine Reihe schwächerer auffinden. Die Banden 2617, 2880 und 3425, welche in Fluoreszenz zu beobachten sind, zerfallen dabei in eine Reihe von Einzelbanden.

* P. Pringsheim, Naturw. **16**, 131, 1928.

In den von mir erhaltenen Aufnahmen des ($JBr + N_2$)-Leuchtens waren die Banden mit den Maxima 3045, 3425, 3860 und 4120 Å zu erkennen. Die anderen in Fluoreszenz beobachteten Banden konnten nicht aufgefunden werden, da sie durch das Bandenspektrum des Stickstoffs verdeckt waren.

Außer den Banden des JBr tritt in den Aufnahmen noch die intensive Brombande 2930 hervor, die deutliche Struktur aufweist.

Das Spektrum des mit Teslaströmen erregten Leuchtens des $JCl + N_2$ besteht aus Banden im Sichtbaren. Die stärkste unter ihnen hat ein Maximum bei 4350 Å und fällt mit der in Fluoreszenz des Gemisches $JCl + N_2$ beobachteten Bande zusammen.

Besprechung der Resultate. Bei der Deutung des Fluoreszenzspektrums des JBr-Dampfes ist zu berücksichtigen, daß die Bildungswärme des JBr aus J_2 und Br_2 gering ist, und daß auch bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht

$$J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,JBr$$

besteht.

Die Existenz eines solchen Gleichgewichtes wird durch Versuche von Gibson und Ramsperger* bestätigt, welche gefunden haben, daß in dem Absorptionsspektrum des JBr-Dampfes bei Zimmertemperatur starke Banden der Jodmoleküle vorhanden sind.

Im JBr-Fluoreszenzspektrum sind keine Banden vorhanden, welche mit dem bei elektrischer Entladung im Bromdampf beobachteten zusammenfallen. Daraus kann geschlossen werden, daß die beobachteten JBr-Spektra nicht durch Anregung der im JBr-Dampf vorhandenen freien Brommoleküle verursacht sind. Fowler und Strutt** haben bei Anregung des Br_2-Dampfes mit aktivem Stickstoff ein Spektrum gefunden, das mit dem Fluoreszenzspektrum eines Gemisches von JBr und Stickstoff wieder nicht identisch ist. Das von diesen Forschern beobachtete Spektrum besteht aus einer stärkeren Bande mit der Kante bei 2930 Å und einer Reihe schwächerer im rotgelben Teil des Spektrums.

Unwahrscheinlich ist auch, daß die Fluoreszenz der angeregten Br_2-Moleküle durch die Störungswirkungen bei den Zusammenstößen mit den J_2- und JBr-Molekülen verändert wird. Der Dampfdruck des Jods ist bei -17^0 (das ist die höchste Temperatur des Ansatzrohres, bei welcher die in Fig. 1 abgebildete Photographie des JBr-Leuchtens aufgenommen wurde) kleiner als 0,01 mm. Ebenso unwahrscheinlich ist es, daß die

---

* G. Gibson und H. Ramsperger, Phys. Rev. **30**, 598, 1927.

** R. Strutt und A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 105, 1912.

JBr-Moleküle bei Drucken kleiner als 1 mm auf die Brommoleküle eine starke Störung ausüben. Wird dem Joddampf JCl von 20 mm Druck zugemischt, so werden die McLennanschen Banden, insbesondere die charakteristische Gruppe in der Gegend 3250 Å, nicht merklich verwaschener.

Das beobachtete Fluoreszenzspektrum des JBr-Dampfes kann auch nicht den J_2-Molekülen zugeschrieben werden. Das sichtbare, durch den Aluminiumfunken erregte Leuchten des JBr-Dampfes verschwindet bei Abkühlung des Ansatzrohres bis etwa -30^0, während das entsprechende Leuchten im J_2-Dampf schon bei -15^0 für das Auge unsichtbar wird. Versuche, welche mit einem Quarz-Flußspat-Monochromator ausgeführt wurden, sprechen auch gegen diese Möglichkeit. Das Verhältnis der Intensitäten des Fluoreszenzbündels 1854—62 und des Bündels 1935 (oder 1990) ist im JBr viel größer als im Jod. Die beobachteten Veränderungen des Intensitätsverhältnisses kann man nicht durch Absorption in etwaigen geringen Verunreinigungen, die aus den Halogenen sehr schwer zu entfernen sind, erklären. Aufnahmen, welche ich mit einer Quarzoptik erhielt, zeigten, daß die Intensitätsabnahme längs jedes der erwähnten Bündel klein war.

Es bleibt nur die Möglichkeit übrig, das beobachtete Fluoreszenzleuchten der Anregung der JBr oder etwaiger komplexer (Jod + Brom-) Moleküle zuzuschreiben*. Gegen komplexe Moleküle kann nur der schwache Einwand erhoben werden, daß die Fluoreszenzemission eines JBr-Stickstoffgemisches bei Erwärmung auf 400^0 nicht wesentlich verändert wird. Das im JBr-Dampf beobachtete Leuchten ist dem des Joddampfes sehr ähnlich.

Daraus kann geschlossen werden, daß die in den beiden Dämpfen sich abspielenden Leuchtprozesse analog sind, und daß außerdem die Ursache des im JBr-Dampf beobachteten Leuchtens in der Anregung der zweiatomigen JBr-Moleküle zu suchen ist.

Spektra, die man im JCl- oder JBr-Dampf bei Stickstoffzusatz beobachtet, sind ein weiterer Grund dafür, die Banden 3460 des J_2, 2930 des Br_2 und 2610 des Cl_2 nicht als Affinitätsspektra zu erklären. Wenn man die stärksten Banden, 3860 des JBr und 4350 des JCl, mit den entsprechenden Banden der Halogene vergleicht, so liegt es nahe, keine von den erwähnten Banden als Ionenvereinigungsspektrum aufzufassen. Die Verschiebung der stärksten Banden beim Übergang von JBr zu JCl zu größeren Wellenlängen hin erweckt ein bedeutendes Interesse.

* Es ist denkbar, daß komplexe Moleküle sich bei Bestrahlung des JBr-Dampfes mit kurzwelligem Lichte aus den Dissoziationsprodukten bilden können.

In der Reihe J_2, Br_2 und Cl_2 verschieben sich die sich entsprechenden Banden mit Vergrößerung der Bildungswärme nach kleinen Wellenlängen hin.

Die Reaktionswärme bei der Bildung des JBr kann nach den Angaben von Bodenstein und Schmidt* rund gleich 4 kcal angenommen werden. Für die Dissoziationsenergie des JBr in zwei normale Atome erhalten wir

$$\begin{array}{rcl} J_2 + Br_2 = 2\,JBr + 4 \text{ kcal}^{**} \\ J + J = J_2 + 35{,}2 \text{ „ }^{***} \\ Br + Br = Br_2 + 45{,}2 \text{ „ }^{***} \\ \hline J + Br = JBr + 42{,}2 \text{ kcal} \end{array}$$

JCl ist beständiger als JBr. Die Bildungswärme bei der Reaktion $J_2 + Cl_2 = 2\,JCl$ ist nach Gibson und Ramsperger**** gleich 7,6 kcal. Für die Bildungswärme des JCl aus normalen Atomen erhalten wir

$$\begin{array}{rcl} J_2 + Cl_2 = 2\,JCl + 7{,}6 \text{ kcal}^{**} \\ J + J = J_2 + 35{,}2 \text{ „ }^{***} \\ Cl + Cl = Cl_2 + 58{,}5 \text{ „ }^{***} \\ \hline J + Cl = JCl + 50{,}7 \text{ kcal} \end{array}$$

Die Verschiebung des Schwerpunktes der Banden bei JBr und JCl nach größeren Wellenlängen kann mit dem polaren Charakter dieser Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden. Nach den Rechnungen von Grimm und Sommerfeld† kann JCl nicht aus den Ionen J^+ und Cl^- aufgebaut sein, da die Verbindung J^+Cl^- unbeständig ist. Die Rechnungen von Grimm und Sommerfeld können leicht auf den Fall des JBr ausgedehnt werden. Wenn aber JBr und JCl keine Ionenverbindungen sind, so ist doch der polare Charakter dieser Verbindungen durchaus nicht ausgeschlossen. Die Versuche von Gibson und Ramsperger**** haben gezeigt, daß bei Bestrahlung mit Licht unterhalb 5700 Å JCl in zwei normale Atome zerfällt.

Nach Franck, Kuhn und Rollefson†† ist die Dissoziation in zwei normale Atome für die Ionenverbindungen besonders charakteristisch. In diesem Zusammenhange sind die Versuche von Walden††† zu erwähnen,

---

* M. Bodenstein und A. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. **123**, 28, 1926.

** Die runden Klammern sind weggelassen, da alle Zahlen sich auf den Dampfzustand beziehen.

*** H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

**** G. Gibson und H. Ramsperger, l. c.

† H. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

†† J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.

††† P Walden, ZS. f. phys. Chem. **43**, 385, 1905.

nach denen die Leitfähigkeit des JBr in einigen anorganischen Lösungsmitteln bedeutend größer ist als die Summe der Leitfähigkeiten von Jod und Brom. In seinen klassischen Arbeiten hat Faraday* gezeigt, daß bei der Elektrolyse des geschmolzenen JCl Jod an der Kathode und Chlor an der Anode ausgeschieden werden. Die Verbindungen JBr und JCl sind bisher wenig optisch untersucht, und es ist nicht ausgeschlossen, daß sie, wie auch die Halogenwasserstoffe, ein ultrarotes Absorptionsspektrum haben.

Zusammenfassung der Ergebnisse. 1. Bei Bestrahlung des JBr-Dampfes mit Linien, die kurzwelliger als 2000 Å sind, wird eine Emission beobachtet, deren spektrale Zerlegung ein zwischen 2750 und 4900 Å liegendes Bandenspektrum ergibt.

2. Die beobachtete Emission des JBr-Dampfes erfolgt bei Anregung der JBr-Moleküle.

3. Wird dem Dampfe des JBr Fremdgas zugesetzt, so treten in dem Spektrum dieser Substanz große Veränderungen auf. Es werden Banden hervorgerufen, welche bei Stickstoffzusatz deutliche Struktur aufweisen und die bis Atmosphärendruck erhalten bleiben.

4. Bei Zusatz von Stickstoff zu JCl tritt bei Bestrahlung mit einem Aluminiumfunken eine Emission auf, welche als Folge einer Anregung der JCl-Moleküle erklärt werden kann.

5. Die Spektra, welche man in der Fluoreszenz der Gemische $J_2 + N_2$, $JBr + N_2$ und $JCl + N_2$ beobachtet, erscheinen bei Teslastromerregung mit größerer Intensität.

6. Die Brombande mit der Kante 2930 Å zerfällt ähnlich der 3460 des Jods bei geeigneten Versuchsbedingungen in eine Reihe von Einzelbanden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. D. Roschdestwensky für das dauernde Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn A. Terenin für die liebenswürdige Überlassung des von ihm gebauten Quarz-Flußspat-Monochromators meinen Dank auszusprechen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Juni 1928.

* M. Faraday, Ostwalds Klassiker Nr. 83, S. 43.

Die „Entartung“ des Elektronengases im Innern einiger Sterne.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 15. Juli 1928.)

Im Innern unserer Sonne und vieler anderer Sterne erweist sich die „Entartung“ des Elektronengases als so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Dagegen darf sie keinesfalls vernachlässigt werden bei Sternen von außergewöhnlich großer Dichte, wie z. B. bei dem Sirius B. Hier erweist sich diese Entartung als so groß, daß ihre Vernachlässigung zu groben Fehlern führen würde.

Nach der klassischen Theorie lautet die Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$p = n k T, \tag{1}$$

wo p den Druck bedeutet, n die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Diese Gleichung gilt aber nur so lange, als das ideale Gas nicht „entartet“ ist. Bei schwacher Entartung lautet (nach E. Fermi) die Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$p = n k T \left[1 + \frac{1}{16} \cdot \frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \cdots\right], \tag{2}$$

und bei starker Entartung:

$$p = \frac{1}{20} \cdot \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3} \pi^{6/3}}{3^{5/3}} \cdot \frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \cdots \tag{3}$$

Hier bedeutet m die Masse des Moleküls und h die Plancksche Konstante *.

Jetzt wollen wir die Frage untersuchen, ob nicht eine Gasentartung im Innern einiger Sterne vorhanden sei.

Nach Eddingtons ursprünglicher Theorie ist bei einem Riesenstern die zentrale Dichte 54,25 mal größer als die mittlere Dichte. Bei den viel dichteren Zwergsternen gelte dieses Gesetz nicht mehr, da sich Gase nur bis zu einer bestimmten Grenzdichte zusammenpressen lassen. Z. B. soll für ein Gas vom durchschnittlichen Molekulargewicht 2,8 die Grenzdichte 4,0 g . cm^{-3} betragen **.

Nachdem es sich gezeigt hat, daß man bei dem Sirius B mit einer Dichte von über 50000 g . cm^{-3} rechnen muß, kann Eddingtons

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 911, 1926.
** A. S. Eddington, ebenda **7**, 397, 1921.

ursprüngliche Theorie nicht mehr aufrecht erhalten werden. Man muß annehmen, daß im Innern solcher Sterne die Atome in hohem Grade ionisiert sind, d. h. ihre meisten (vielleicht auch alle) Elektronen verloren haben. Das Eigenvolumen solcher stark ionisierter Atome ist relativ sehr klein. Darum ist es auch nicht unmöglich, daß selbst bei einer Dichte von 50000 g . cm^{-3} das Gas noch immer als ein „ideales" angesehen werden darf*.

In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen und Dichten für das Innere einiger Sterne angeführt; die Zahlen sind einem Aufsatz von J. H. Jeans entnommen**.

Stern	Zentrale Temperatur	Zentrale Dichte
Sonne	$7 . 10^7$ Grad	300 g . cm^{-3}
Sirius (Hauptstern) . . .	$1{,}5 . 10^8$ „	1000 „
Krüger 60 B	$7 . 10^7$ „	30000 „
Sirius B	unbekannt	über 53000 „

* Bekanntlich steigt der Ionisationsgrad eines Gases mit steigender Temperatur und fallender Dichte. Nun ist die Dichte im Innern des Sirius B ungeheuer groß; man müßte also den Schluß ziehen, daß auch die Temperatur dort ungeheuer groß sei (sonst wären ja die Gase nicht genügend ionisiert: wären also auch nicht fähig sich bis zu einer Dichte von 50000 g . cm^{-3} komprimieren zu lassen).

Daß diese Schlußfolgerung aber unrichtig ist, läßt sich sehr einfach durch folgendes Gedankenexperiment beweisen: man schließe Stellarmaterie aus dem Innern von Sirius B in ein Gefäß mit absolut starren Wänden ein und lasse es bis zur Zimmertemperatur (oder noch tiefer) abkühlen. Dann erhalten wir bei Zimmertemperatur Materie von 50000 g . cm^{-3} Dichte. (Dabei darf man nicht annehmen, daß die sich abkühlende Stellarmaterie sich mit einer unendlich großen Kraft ausdehnen und jedes starre Gefäß zersprengen werde. Sonst könnte man ja mit einer beliebig kleinen Menge Stellarmaterie eine beliebig große Arbeitsleistung erzielen, was mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie natürlich unvereinbar wäre.)

Es ist ja ganz richtig, daß bei konstanter Temperatur steigender Druck den Ionisationsgrad vermindern muß. Dies hört aber auf richtig zu sein, wenn der übermäßig groß gewordene Druck die „Quantenschalen" zu „zerstören" beginnt. Letzteres muß stattfinden, sobald die gegenseitigen Abstände der Atomkerne kleiner geworden sind als der Durchmesser der betreffenden Quantenschale. Natürlich werden die in der Quantenschale rotierenden Elektronen einer solchen gegenseitigen Annäherung der Atomkerne einen sehr großen Widerstand entgegensetzen. Wie groß aber dieser Widerstand auch sein mag, er ist natürlich nicht unendlich groß; wird also bei genügend großem Drucke doch überwunden werden. Die „Quantenschalen" werden bei immer weiter wachsendem Drucke nacheinander zerstört werden, bis schließlich, nach der Zerstörung der K-Schale, nur freie Atomkerne und freie Elektronen bleiben. Jetzt sind die Atomkerne einander so nahe gerückt, daß selbst für die innersten „Quantenbahnen" kein Raum mehr vorhanden ist; darum ist die Materie vollständig ionisiert. Wir sehen also, daß übermäßig großer Druck selbst bei tiefen Temperaturen stark ionisieren kann.

** J. H. Jeans, Supplement to Nature **118**, 35, 4. Dezember 1926.

Wir wollen annehmen, daß das Innere der Sterne aus Eisen besteht. Die Masse eines Eisenatoms ist gleich $9{,}24 \cdot 10^{-23}$ g. Im Innern der Sonne beträgt die Dichte 300 g . cm^{-3}, also ein Kubikzentimeter enthält $300/9{,}24 \cdot 10^{-23} = 3{,}2468 \cdot 10^{24}$ Eisenatome. Bei vollständiger Ionisation verliert jedes Eisenatom alle seine 26 Elektronen, die „frei" werden. Unser Kubikzentimeter enthält in diesem Falle $3{,}2468 \cdot 10^{24} \cdot 26 =$ etwa $8{,}442 \cdot 10^{25}$ freie Elektronen. Wir können also $n = 8{,}442 \cdot 10^{25}$ in (2) setzen. Weiter ist $T = 7 \cdot 10^{7}$, $m = 9 \cdot 10^{-28}$, $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ und $k = 1{,}372 \cdot 10^{-16}$. Wir erhalten: $p = 8{,}192 \cdot 10^{17}$ Dyn . cm^{-2}, während (1), d. h. die „klassische" Zustandsgleichung, $p = 8{,}107 \cdot 10^{17}$ Dyn . cm^{-2} ergibt. Der Unterschied beträgt also nur etwa 1 %. Bei nicht vollständiger Ionisation der Eisenatome wäre dieser Unterschied noch kleiner. Wir sehen also, daß die Entartung des Elektronengases im Innern der Sonne eine nur geringe ist. Auch beim Hauptstern des Sirius erweist sich die Entartung als gering.

Was Krüger B anbetrifft, so ist in dessen Innerm $T = 7 \cdot 10^{7}$ (wie auch im Innern der Sonne), aber die Dichte beträgt 30 000 g . cm^{-3}, also müssen dort $3{,}2468 \cdot 10^{26}$ Eisenatome auf 1 ccm kommen, und bei vollständiger Ionisation $8{,}442 \cdot 10^{27}$ freie Elektronen. Die Gleichung (2) liefert jetzt $1{,}660 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2}, während die Gleichung (1) nur $8{,}107 \cdot 10^{19}$ Dyn . cm^{-2} ergibt. Somit ist der „entartete" Druck etwa 2,05 mal größer als der „klassische".

Sollten die Eisenatome nicht vollständig ionisiert sein, sondern die 2 Elektronen der K-Schale behalten haben, so kommen auf jedes Eisenion 24 freie Elektronen; also ist $n = 3{,}2468 \cdot 10^{26} \cdot 24 =$ etwa $7{,}792 \cdot 10^{27}$. Die Gleichung (2) ergibt jetzt $1{,}472 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2} und die Gleichung (1): $7{,}484 \cdot 10^{19}$ Dyn . cm^{-2}. Das Verhältnis des „entarteten" Druckes zum „klassischen" ist gleich $1{,}472 \cdot 10^{20}/7{,}484 \cdot 10^{19} =$ etwa 1,97. Sollten die Eisenatome, außer den 2 Elektronen der K-Schale, noch die 8 Elektronen der L-Schale behalten haben, so kommen auf jedes Eisenion 16 freie Elektronen. Das Verhältnis des „entarteten" Druckes zum „klassischen" wird jetzt etwa 1,64 betragen.

Die Temperatur im Innern des Sirius B hält J. H. Jeans für unbekannt; wir wollen sie gleich 10^{8} Grad setzen, und die Dichte gleich 53 000 g . cm^{-3}. Wenn man weiter annimmt, daß bei den Eisenatomen nur die K-Schale unzerstört geblieben ist, so erhält man $n = 1{,}3766 \cdot 10^{28}$. Die Gleichung (1) ergibt jetzt $p = 1{,}889 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2} und die Gleichung (2): $p = 3{,}779 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2}. Wenn wir aber den „entarteten" Druck nach Gleichung (3) berechnen, so erhalten wir

$p = 3{,}710 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2}, also nur etwas weniger als nach Gleichung (2). Wir sehen, daß im Innern von Sirius B der „entartete“ Druck etwa doppelt so groß ist als der „klassische“.

Die Gleichung (3) zeigt, daß ein entartetes Gas selbst beim absoluten Nullpunkt der Temperatur immer noch einen endlichen Druck aufweisen muß. In dem oben besprochenen Falle von Sirius B würde der „Nullpunktsdruck“ des Elektronengases $2{,}901 \cdot 10^{20}$ Dyn . cm^{-2} betragen! Dann muß die „Nullpunktsenergie“ des Elektronengases (nach der kinetischen Gastheorie) gleich $\frac{3}{2} \cdot 2{,}901 \cdot 10^{20} =$ etwa $4{,}35 \cdot 10^{20}$ Erg . cm^{-3} sein.

Wir kommen zu dem Schluß, daß im Innern der Sonne und vieler anderen Sterne die Entartung des Elektronengases so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann. Dagegen darf sie keinesfalls vernachlässigt werden bei dem Sirius B und bei anderen Sternen von ähnlicher Dichte: sonst riskieren wir für das Innere dieser Sterne einen Druck zu berechnen, der vielleicht doppelt so klein ist als in Wirklichkeit.

Kerr Grant hat unlängst eine Hypothese aufgestellt, wonach die Dichte im Innern der Sterne sehr viel größer sein soll, als bis jetzt allgemein angenommen worden ist. „Eddingtons application of his theory ... makes the density at the centre of the star only „fifty“ times the mean density; it seems possible that „fifty million“ would be nearer the truth“ *. Die durchschnittliche Dichte der Sonne beträgt etwa 1,4 g . cm^{-3}; nach Kerr Grant müßte also im Innern der Sonne die Dichte gleich $1{,}4 \cdot 5 \cdot 10^7 = 7 \cdot 10^7$ g . cm^{-3} sein! Sollte Kerr Grant recht haben, so müßte der Nullpunktsdruck und die Nullpunktsenergie des Elektronengases im Innern der Sonne ungeheuer groß sein.

* Kerr Grant, Nature **118**. 373, 1926.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Die „Entartung" des Elektronengases im Innern einiger Sterne. S. 874.

Arkel, A. E. van. Über die Polarisation der Ionen in Kristallgittern. S. 648.

Beck, Guido. Über die Systematik der Isotopen. II. S. 548.

Beuthe, H. Weitere röntgenspektroskopische Messungen in der *L*- und *M*-Serie des Rheniums. S. 762.

Beutler, H. Stöße zweiter Art bei Molekülen. (Die Anregung der Lyman-Banden und das Nichtkombinieren des symmetrischen mit dem antisymmetrischen Termsystem beim Wasserstoffmolekül.) S. 581.

Bleeker, C. E. Das Ramansche Phänomen an Xylol. S. 781.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Zum allgemeinen Kosinussatz. S. 187.

Bormuth, Carl s. Schaefer.

Broeker †, Clarence E. s. Harkins.

Cohn, Willi M. Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrit und Quarz. S. 123.

Corlin, Axel. Statistische Behandlung der Höhenstrahlungsmessungen. S. 808.

Datta, Snehamoy und Sen, Sureshchandra. Über eine neue Methode, die Ionisierungsspannung der Elemente zu bestimmen. S. 849.

Dussler, Ernst. Eiseneinkristalle. IV. Mitteilung. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen. S. 195.

Fajans, K. Über die Änderung der Röntgenabsorptionsspektren in Kristallgittern. S. 531.

Filippov, A. Untersuchungen über die ultraviolette Fluoreszenz des JBr-Dampfes. S. 861.

Finkelstein, B. N. Über den Virialsatz in der Wellenmechanik. S. 293.

Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische. S. 419.

Franck, J. und Gibson, G. E. Notiz über die Auslöschung der *D*-Linien in Flammen durch Chlorzusatz. S. 691.

Frenkel, J. Anwendung der Pauli-Fermischen Elektronengastheorie auf das Problem der Kohäsionskräfte. S. 234.

Fürth, Reinhold. Über Strahlungsschwankungen nach der Lichtquantenstatistik. S. 310.

Gibson, G. E. Der Isotopeneffekt bei Jodmonochloridbanden in der Nähe der Konvergenz. S. 692.

— s. Franck.

Gingold, J. Über die Elektrizitätsleitung im festen NaCl bei Zimmertemperatur. S. 633.

Gleich, G. v. Zur Physik der Schaubilder. S. 725.

Gordon, W. Der Strom der Diracschen Elektronentheorie. S. 630.

Gorsky, W. Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung CuAu. S. 64.

Gremmer, W. Ergänzungen zu den Spektren des Neons, Argons und Kryptons. S. 716.

Groot, W. de. Die Absorption der Quecksilberlinie 1941,5 Å in der positiven Säule und die optische Konzentrationsbestimmung von Hg-Ionen. S. 559.

Gross, Friedrich. Über das Verhalten von Wismutschichten im Magnetfeld. S. 740.

Handrek, Herbert. Über die Differentialgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 397.

Harkins, William D. Die Atomsynthese, die sich in Begleitung von Atomspaltung (Atomzertrümmerung) kundgibt, und die Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium. S. 97.

— und Broeker †, Clarence E. Die erste Trennung der Chlor-Isotopen. S. 537.

Herzberger, M. s. Boegehold.

Hettich, A. und Schleede, A. Beiträge zur Methodik der Kristallklassenbestimmung. S. 249.

Hiedemann, E. Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinie durch Zusatz von Argon. S. 609.

— Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs. S. 618.

Hulthén, E. Neuere Untersuchungen über das Bandenspektrum des Quecksilberhydrids. S. 319.

Infeld, Leopold. Zum Problem einer einheitlichen Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation. S. 137.

Kneschke, A. Energieübertragung durch kompressible Flüssigkeiten. S. 266.

Kondratjew, V. und Leipunsky, A. Rekombinationsleuchten der Halogene. S. 366.

Kronig, R. de L. Zur Deutung der Bandenspektren II. S. 347.

Landsberg, Gr. und Mandelstam, L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. S. 769.

Lasareff, P. Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alters auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges. S. 756.

Leipunsky, A. s. Kondratjew.

Leontowitsch, M. Zur Theorie der löschenden Stöße zwischen den gelösten Molekülen in zähen Flüssigkeiten. S. 58.

Lindberg, Ernst. Röntgenspektroskopische Messungen der *M*-Serie der Elemente Uran bis Gadolinium. S. 82.

London, F. Zur Quantenmechanik der homöopolaren Valenzchemie. S. 24.

Majewska, Maria. Über das Abklingen des Luftnachleuchtens. S. 372.

Mandelstam, L. s. Landsberg.

Masima, M. und Sachs, G. Mechanische Eigenschaften von Messingkristallen. S. 161.

Meitner, Lise. Das γ-Strahlenspektrum des Protactiniums und die Energie der γ-Strahlen bei α- und β-Strahlenumwandlungen. S. 15.

Mitchell, Allan C. G. Entropie des Elektronengases auf Grund der Fermischen Statistik. S. 570.

Mrozowski, S. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes. S. 657.

Myssowsky, L. und Tuwim, L. Absorption in Blei, sekundäre Strahlen und Wellenlänge der Höhenstrahlung. S. 273.

Oldenberg, O. Berichtigung. S. 580.

Ornstein, L. S. s. Snoek.

Perlitz, Harald. Zur Frage der Struktur von Tl-α und Tl-β. S. 433.

Pieńkowski, S. Über das Anklingen der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å. S. 787.

Pringsheim, Peter und Rosen, B. Über die Bandensysteme im Spektrum des J_2-Dampfes. S. 1.

— — Über den Ramaneffekt. S. 741.

Prokofjew, W. Untersuchungen über die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Br-Dampf. S. 701.

Rawlins, F. I. G. Ist das Molekül des gasförmigen Chlorwasserstoffs polar oder nichtpolar? S. 440.

Reichenbächer, Ernst. Die fünfdimensionale Relativitätstheorie und das komplexe Linienelement. S. 425.

Rosen, B. s. Pringsheim.

Sachs, G. s. Masima.

Salis, G. v. Beitrag zum Intensitätsverlauf der Höhenstrahlung. S. 793.

Schaefer, Clemens und Bormuth, Carl. Über die kurzwellige ultrarote Absorption künstlichen und natürlichen Sylvins. S. 363.

Schiller, Hans. Über die Natur der dielektrischen Verluste. S. 577.

Schleede, A. s. Hettich.

Schmidt, Harry. Über das Auftreten von Eigenschwingungen bei erzwungenen Bewegungen eines linearen harmonischen Oszillators. S. 153.
Schulze, Alfred. Die Magnetostriktion. I. S. 448.
Sen, Sureshchandra s. Datta.
Siedentopf, H. Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern. S. 297.
Siegbahn, Manne. Sekundäre Normale von Röntgenwellenlängen. S. 443.
Snoek jun., J. L. und Ornstein, L. S. Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie. S. 600.
Sokoloff, S. J. Schwingungen piezoelektrischer Quarzstäbe, hervorgerufen durch ein ungleichförmig verteiltes Feld. S. 385.
Stelling, Otto. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. VII. Allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate. S. 506.
— Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Kalium in verschiedenen Verbindungen. S. 626.
Strum, L. Massendefekt und charakteristische Kerngrößen. S. 555.
Stumpen, H. Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten verschiedener Metalle und organischer Verbindungen im kurzwelligen Röntgengebiet. S. 215.
Takeuchi, Tokio. Untersuchungen über die Lichtquantentheorie. S. 697.
Tetrode, H. Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons. S. 336.
Trumpy, B. Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. II. S. 228.
Tuwim, L. s. Myssowsky.
Vogt, Eckhart. Bemerkung zur Verbreiterung von Spektrallinien durch die Dampfdichte der absorbierenden Atome. S. 395.
Wawilow, S. J. Zur Theorie der Löschung der Photolumineszenz in Uranylsalzlösungen. S. 52.
Weiler, J. Die magnetooptische Bestimmung der Intensitäten der beiden ersten Glieder der Kaliumhauptserie und der Dampfdrucke des Kaliums. S. 436.
Wertenstein, L. Notiz. S. 160.
Wintner, Aurel. Berichtigung zu meinem Aufsatz. „Über das Streuungsgesetz des freien Gitters". S. 295.
Wisniewski, Felix Joachim v. Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. S. 644.

Namenregister für Band 46 bis 50.

Abbink, J. H. und Dorgelo, H. B. Das Krypton- und Xenonspektrum im äußersten Ultraviolett **47**, 221.

Ambarzumian, V. und Kosirev, N. Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts **47**, 602.

Anderson, Wilhelm. Über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld **46**, 445.

— Zu Herrn A. Unsölds Erwiderung **48**, 447.

— Prüfung der Theorie von R. W. Gurney an den Heliumlinien der Chromosphäre **49**, 749.

— Die „Entartung" des Elektronengases im Innern einiger Sterne **50**, 874.

Aoyama, S., Kimura, K. u. Nishina, Y. Berichtigung zu unsere Arbeit: „Die Abhängigkeit der Röntgenabsorptionsspektren von der chemischen Bindung" **46**, 150.

Arkel, A. E. van. Über die Polarisation der Ionen in Kristallgittern **50**, 648.

— und Burgers, W. G. Verbreiterung der Debye-Scherrerschen Linien von kaltbearbeitetem Wolframdraht und Wolframband als Funktion der Glühtemperatur und Glühdauer **48**, 690.

Arzybischew, S. Einige Bemerkungen zu der Arbeit von W. Kusnezow und N. Bessonow „Zur Frage nach dem Verhältnis der Oberflächenenergien verschiedener Flächen bei Steinsalzkristallen" **48**, 286.

Auer, Hermann s. Wachsmuth, Richard **47**, 323.

Back, E. und Goudsmit, S. Kernmoment und Zeemaneffekt von Wismut **47**, 174.

Bartels, H. Über eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen. I. Prinzip und Begründung der Methode **47**, 61.

Bartels, H. und Gliwitzky, W. Eine neue Methode zur Messung von Anregungs- und Ionisierungspotentialen. II. Messungen an Argon **47**, 68.

Bass, Robert. Über den Satz von der Schranke der Geschwindigkeiten **46**, 305.

Beck, Guido. Über die Systematik der Isotopen. I. **47**, 407; II. **50**, 548.

Becker, Karl. Innere Spannungen im Röntgenbild **47**, 454.

Bernhardt, Witold s. Majewska, Maria **48**, 137.

Beuthe, H. Die *L*-Serie des Rheniums **46**, 873.

— Weitere röntgenspektroskopische Messungen in der *L*- und *M*-Serie des Rheniums **50**, 762.

Beutler, H. Stöße zweiter Art bei Molekülen. (Die Anregung der Lyman-Banden und das Nichtkombinieren des symmetrischen mit dem antisymmetrischen Termsystem beim Wasserstoffmolekül) **50**, 581.

— u. Polanyi, M. Über hochverdünnte Flammen. I. **47**, 379.

Bhar, H. G. s. Bose, D. M. **48**, 716.

Blau, Marietta. Über die photographische Wirkung von *H*-Strahlen aus Paraffin und Atomfragmenten **48**, 751.

Bleeker, C. E. Das Ramansche Phänomen an Xylol **50**, 781.

Bleibaum, Irma. Zum Problem des Radiometers **49**, 590.

Boegehold, H. und Herzberger, M. Zum allgemeinen Kosinussatz **50**, 187.

Bollert, Karl. Versuch einer statistischen Theorie des Übergangs zwischen zwei angeregten Zuständen eines Atoms **48**, 98.

Bormuth, Carl s. Schaefer, Clemens **50**, 363.

Bose, D. M. und Bhar, H. G. Untersuchungen über Paramagnetismus. Über die magnetischen Momente der Ionen von Elementen der Übergangsgruppen **48**, 716.

Bothe, W. Thermodynamische Gleichgewichte und Wechselwirkungen in der neuen Gastheorie **46**, 327.

— Über Radiumnormallösungen **46**, 896.

— und Fränz, H. Atomtrümmer, reflektierte α-Teilchen und durch α-Strahlen erregte Röntgenstrahlen **49**, 1.

Brandsma, W. F. Thermokräfte in kaltbearbeiteten Metallen **48**, 703.

Bredig, M. A. Über anomale Dispersion in Alkalihalogenidphosphoren **46**, 73. Berichtigung. S. 899.

Broeker†, Clarence E. s. Harkins, William D. **50**, 537.

Broszko, M. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn W. Tollmien zu meinen hydrodynamischen Arbeiten **46**, 149.

Brüche, E. Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen **47**, 114.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Neons. II. **46**, 856.

— Über das Funkenspektrum des Argons. I. **48**, 62.

Burgers, W. G. s. Arkel, A. E. van **48**, 690.

Butkow, K. und Terenin, A. Optische Anregung und Dissoziation einiger Halogensalze **49**, 865.

Carst, Agathe und Ladenburg, Rudolf. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. IV. Teil. Anomale Dispersion des Wasserstoffs; wahres Intensitätsverhältnis der Wasserstofflinien H_α und H_β **48**, 192.

Catalán, M. A. Die Struktur des Kobaltspektrums. II. **47**, 89.

Coehn, Alfred und Schnurmann, Robert. Freie Raumladungen in Elektrolyten **46**, 354.

Cohn, Willi M. Über einen Röntgenofen zur Vornahme von röntgenographischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen und über einige vorläufige Ergebnisse für Pentaerythrid und Quarz **50**, 123.

Corlin, Axel. Statistische Behandlung der Höhenstrahlungsmessungen **50**, 808.

Datta, Snehamoy und Sen, Sureshchandra. Über eine neue Methode, die Ionisationsspannung der Elemente zu bestimmen **50**, 849.

Dieke, G. H., Takamine, T. u. Suga, T. Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. I. **49**, 637.

Doetsch, Gustav. Die Elimination des Dopplereffekts bei spektroskopischen Feinstrukturen und exakte Bestimmung der Komponenten **49**, 705.

Dolejšek, V. Über die Abweichungen vom Moseleyschen Gesetz **46**, 132.

Dorgelo, H. B. s. Abbink, J. H. **47**, 221.

Dreisch, Th. und Lueg, P. Der Einfluß der Borsäure auf die Dispersion einiger optischer Gläser im kurzwelligen Ultrarot **49**, 380.

Dussler, Ernst. Eiseneinkristalle. IV. Mitteilung. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Eiseneinkristallen **50**, 195.

Dziobek, W. „Diffuse" und „direkte" Durchlässigkeit und Methoden zur Messung derselben **46**, 307.

Ebert, H. Ausdehnungsmessungen bei tiefen Temperaturen **47**, 712.

— und Pfeiffer, A. Das Aspirationspsychrometer. III. **46**, 420.

Eckart, Carl. Über die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, insbesondere über den Volta-Effekt **47**, 38.

— Die korrespondenzmäßige Beziehung zwischen den Matrizen und den Fourierkoeffizienten des Wasserstoffproblems **48**, 295.

Eggert, J. und Schmidt, Richard. Zur Lichtabsorption von Silberbromid- und Silberchloridschichten **48**, 541.

Enger, Filip. Präzisionsmessungen in der K-Serie des Elements Rhodium **46**, 826.

Eriksson, Sigurd. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Chrom bis Nickel **48**, 360.

Erk, S. Unsere Erkenntnis der Zähigkeit von Quecksilber **47**, 886.

Fajans, K. Über die Änderung der Röntgenabsorptionsspektren in Kristallgittern **50**, 531.
Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente **48**, 73.
— Statistische Berechnung der Rydbergkorrektionen der *s*-Terme **49**, 550.
Filippov, A. Untersuchungen über die ultraviolette Fluoreszenz des J Br-Dampfes **50**, 861.
Finkelstein, B. N. Über den Virialsatz in der Wellenmechanik **50**, 293.
— u. Horowitz, G. E. Eine Bemerkung zur Störungsrechnung in der Wellenmechanik **48**, 92.
— — Über die Energie des He-Atoms und des positiven H_2-Ions im Normalzustande **48**, 118. Berichtigung. S. 448.
Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische **46**, 427; **48**, 706; **50**, 419.
Flechsig, Werner. Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen **46**, 788.
Fock, V. Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfeld **47**, 446.
— Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung **49**, 323.
— Verallgemeinerung und Lösung der Diracschen statistischen Gleichung **49**, 339.
Forró, Magdalene. Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken **47**, 430.
Fränz, H. s. Bothe, W. **49**, 1.
Franck, J. Beitrag zum Problem der Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen **47**, 509.
— und Gibson, G. E. Notiz über die Auslöschung der *D*-Linien in Flammen durch Chlorzusatz **50**, 691.
Frenkel, J. Zur Wellenmechanik des rotierenden Elektrons **47**, 786.
— Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit **47**, 819.
Frenkel, J. Elementare Theorie magnetischer und elektrischer Eigenschaften der Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur **49**, 31.
— Anwendung der Pauli-Fermischen Elektronengastheorie auf das Problem der Kohäsionskräfte **50**, 234.
— und Mirolubow, N. Zur wellenmechanischen Theorie der metallischen Leitfähigkeit. (Zusätzliche Mitteilung.) **49**, 885.
— und Semenoff, N. Die Kinetik der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen **48**, 216.
Friederich, E. Zur elektrolytischen Leitung fester Stoffe. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn A. Reis **48**, 446.
Frisch, R. Ein Gerät zum Ausmessen von Spektralphotographien, Registrieraufnahmen und dergleichen **49**, 608.
Frisch, S. Über das Funkenspektrum des Natriums **49**, 52.
Fuchs, O. Die Dispersion der Kohlensäure vom Ultravioletten bis ins Ultrarote **46**, 519.
— und Wolf, K. L. Reststrahlfrequenzen, Eigenfrequenzen und Dispersion im Ultraroten **46**, 506. Berichtigung, ebenda S. 899.
Fürth, Reinhold. Schwankungserscheinungen nach der neuen Quantenstatistik **48**, 323.
— Über Strahlungsschwankungen nach der Lichtquantenstatistik **50**, 310.
Fues, E. Bemerkung zu der voranstehenden Arbeit von Herrn Hori über die Intensität der Quecksilberlinien **49**, 269.
Geel, W. C. van. Der Zeeman-Effekt einer Interkombinationslinie **47**, 615.
Geiger, Hans und Klemperer, Otto. Beitrag zur Wirkungsweise des Spitzenzählers **49**, 753.
Gibson, G. E. Der Isotopeneffekt bei Jodmonochloridbanden in der Nähe der Konvergenz **50**, 692.
— s. Franck, J. **50**, 691.
— und Heitler, W. Die chemische Konstante in der neuen Quantenstatistik **49**, 465.
Giebe, E. und Scheibe, A. Piezoelektrische Erregung von Dehnungs-,

Biegungs- und Drillungsschwingungen bei Quarzstäben 46, 607.
Gingold, J. Über die Elektrizitätsleitung im festen NaCl bei Zimmertemperatur 50, 633.
Gleich, Gerold v. Zur Definition des Zeitbegriffes 47, 280.
— Zur Physik der Schaubilder 50, 725.
Gliwitzky, W. s. Bartels, H. 47, 68.
Glocker, R. Berichtigung zu der Arbeit „Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge" 46, 764.
— u. Risse, O. Über die photochemische Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 48, 845.
Goldhammer, A. D. Über die Elektrizitätsleitung im Quarz 47, 671.
Goldstein, E. Über Ammoniak-Synthese und über Argon als Katalysator 47, 274.
Gordon, W. Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des Elektrons 48, 11.
— Über den Stoß zweier Punktladungen nach der Wellenmechanik 48, 180.
— Der Strom der Diracschen Elektronentheorie 50, 630.
Gorsky, W. Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung CuAu 50, 64.
Goudsmit, S. s. Back, E. 47, 174.
Greinacher, H. Die Leuchtanregung der Gase durch α-Strahlen 47, 344.
Gremmer, W. Ergänzungen zu den Spektren des Neons, Argons und Kryptons 50, 716.
Groebler, H. Röntgenographische Untersuchungen über die Struktur der Oxyde des Eisens 48, 567.
Groot, W. de. Die Absorption der Quecksilberlinie 1941,5 Å in der positiven Säule und die optische Konzentrationsbestimmung von Hg-Ionen 50, 559.
Gross, Friedrich. Über das Verhalten von Wismutschichten im Magnetfeld 50, 740.
Grosse, Aristid v. s. Hahn, Otto 48, 1, 600.
Grotrian, W. Über den inversen Starkeffekt des zweiten und dritten Gliedes der Na-Hauptserie 49, 541.
Grüneisen, E. Untersuchungen an Metallkristallen. VI. Temperaturgesetz des Wärmewiderstandes regulärer Metalle 46, 151.
Güntherschulze, A. Zusammenhang zwischen Stromdichte und Kathodenfall der Glimmentladung bei Verwendung einer Schutzringkathode und Korrektion der Temperaturerhöhung des Gases 49, 358.
— Die Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles der Glimmentladung von der Gasdichte 49, 473.
Gyulai, Z. Die Dispersion einiger Alkalihalogenide im Ultravioletten 46, 80.
Hahn, Otto und Grosse, Aristid v. Über die β-Strahlung des Protactiniums 48, 1. Berichtigung S. 600.
Handrek, Herbert. Über die Differentialgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie 50, 397.
Harkins, William D. Die Atomsynthese, die sich in Begleitung von Atomspaltung (Atomzertrümmerung) kundgibt, und die Theorie vom Aufbau der Atome aus Wasserstoff und Helium 50, 97.
— und Broeker†, Clarence E. Die erste Trennung der Chlor-Isotopen 50, 537.
Harries, W. und Hertz, G. Über die Zahl der Zusammenstöße bei der Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde 46, 177.
Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus 49, 619.
Heitler, W. Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem 46, 47.
— Zur Gruppentheorie der homöopolaren chemischen Bindung 47, 835.
— s. Gibson, G. E. 49, 465.
Helfgott, A. L. Über die Gesamtstrahlung der Metalle 49, 555.
Henning, F. und Otto, J. Abänderung der gesetzlichen Temperaturskala 49, 742.
— und Tingwaldt, C. Die Temperatur der Acetylen-Sauerstoffflamme 48, 805.
Henri, Victor und Schou, Svend Aage. Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyds. Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes 49, 774.

Hertz, G. s. Harries, W. **46**, 177.
Herzberg, Gerhard. Über das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff und den Einfluß der Wände hierauf **46**, 878.
— Spektroskopisches über das Nachleuchten von Stickstoff **49**, 512.
— Über die Intensitätsverteilung in Bandenspektren (insbesondere in den Stickstoffbanden) **49**, 761.
Herzberger, M. s. Boegehold, H. **50**, 187.
Herzog, R. O. und Jancke, W. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. IV. **49**, 27.
Hettich, A. Notiz über die Unterscheidbarkeit von Rechts- und Linksformen mit Hilfe von Röntgenstrahlen **48**, 614.
— und Schleede, A. Polarität und piezoelektrische Erregbarkeit **46**, 147.
— — Beiträge zur Methodik der Kristallklassenbestimmung **50**, 249.
Hettner, G. Über ein hochempfindliches Meßinstrument für Wärmestrahlung **47**, 499.
Hiedemann, E. Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon **50**, 609.
— Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs **50**, 618.
Hilsch, R. und Pohl, R. W. Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle **48**, 384.
Hippel, A. v. Einige Überlegungen zur physikalischen Bedeutung der Glühelektronen-Emission **46**, 716.
Hirschel, Wilhelm. Der Fulgurator als Zerstäuber von Salzlösungen für Flammenspektren und über die Photographie seines Funkenspektrums **47**, 147.
— Eine Methode zum Ausmessen von Spektralphotographien **48**, 293.
Hochberg, B. s. Ussataja†, N. **46**, 88.
Holtsmark, J. Zur Theorie der Streuung von langsamen Elektronen **48**, 231.
Honda, Kotarô. Über den Ursprung des auf der Atomstruktur beruhenden Magnetismus **47**, 691.
Hopf, Eberhard. Zum Problem des Strahlungsgleichgewichts in den äußeren Schichten der Sterne. Strenge Lösung der singulären Integralgleichung von Milne **46**, 374.
— Über Strahlungsgleichgewicht in den äußeren Schichten der Sterne. II. Eindeutigkeitsbeweis für die Lösung des Problems von Milne **49**, 155. Berichtigung S. 752.
Hori, Takeo. Über die Intensitätsänderung der Quecksilberlinien unter verschiedenen Entladungsbedingungen **49**, 259.
Horowitz, G. E. s. Finkelstein, B. N. **48**, 92, 118, 448.
— und Pines, B. Beitrag zur Griffithschen Bruchtheorie **47**, 904.
Houston, William V. Die Elektronenemission kalter Metalle **47**, 33.
— Elektrische Leitfähigkeit auf Grund der Wellenmechanik **48**, 449.
Hulthén, E. Über nicht kombinierende Teilsysteme in den Bandenspektren **46**, 349.
— Neuere Untersuchungen über das Bandenspektrum des Quecksilbers **50**, 319.
Hylleraas, Egil A. Über den Grundzustand des Heliumatoms **48**, 469.
Infeld, Leopold. Zum Problem einer einheitlichen Feldtheorie von Elektrizität und Gravitation **50**, 137.
Iwanenko, D. und Landau, L. Zur Theorie des magnetischen Elektrons. I. **48**, 340.
Iwata, H. Fehlerquellen bei Präzisionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen und Beitrag zur Bestimmung von Röntgennormalen **49**, 217.
Jancke, W. s. Herzog, R. O. **49**, 27.
Jazyna, Witold. Zur Frage über Nullpunktszustände **48**, 735.
— Über den Umkehrpunkt (Inversionspunkt) zweiter Ordnung. (Erste Mitteilung.) **49**, 270.
Jeżewski, Miezysław. Über elektrische Schwingungen in zusammengesetzten Kreisen und über die Kapazitätsmessung von Widerständen und Spulen nach der Resonanzmethode **48**, 123.

Jönsson, Axel. Weiteres über Intensitätsverhältnisse in der L-Röntgenreihe **46**, 383.
Joffé, A. Über die Natur der dielektrischen Verluste. Entgegnung auf die gleichnamigen Bemerkungen von Hans Schiller **48**, 288.
— Über den Brechungsquotienten der de Broglie-wellen des Elektrons. Eine Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung von Otto Klemperer **48**, 737.
Jordan, P. und Pauli jr., W. Zur Quantenelektrodynamik ladungsfreier Felder **47**, 151.
— und Wigner, E. Über das Paulische Äquivalenzverbot **47**, 631.
Jüttner, Ferencz. Die relativistische Quantentheorie des idealen Gases. **47**, 542.
Juška, A. s. Kienle, H. **47**, 426.
Kapzow, N. Über die Bewegung der Elektronen in einer Elektronenröhre bei der Erzeugung von kurzwelligen Schwingungen nach Barkhausen und Kurz **49**, 395.
Kara-Michailova, Elisabeth siehe Karlik, Berta **48**, 765.
Karlik, Berta u. Kara-Michailova, Elisabeth. Zur Kenntnis der Szintillationsmethode **48**, 765.
Karnop, R. und Sachs, G. Festigkeitseigenschaften von Kristallen einer veredelbaren Aluminiumlegierung **49**, 480.
Kasansky, W. S. u. Rschevkin, S. N. Untersuchung der Klangfarbe der menschlichen Stimme und der musikalischen Streichinstrumente **47**, 233.
Katz, J. R. und Selman, J. Einfluß von Form und Polarität der Moleküle auf das Röntgenspektrum von Flüssigkeiten. 2. Teil. Über das Auftreten von zwei intensiven amorphen Ringen bei Substanzen, deren Molekül mehrere gleiche Gruppen oder Teile enthält **46**, 392.
Kienle, H. und Juška, A. Die Helligkeitsverteilung auf der Sonnenscheibe **47**, 426.
Kimura, K. s. Aoyama, S. **46**, 150.
Kipcke, H. s. Reinkober, O. **48**, 205.
Klein, O. Zur fünfdimensionalen Darstellung der Relativitätstheorie **46**, 188.
Klemperer, Otto. Über den Brechungsquotienten der De Broglie-wellen des Elektrons **47**, 417.
— s. Geiger, Hans **49**, 753.
Klumb, Hans. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle **47**, 652.
Kneschke, A. Über den Einfluß magnetischer Wechselfelder auf die Bewegung elektrischer Schwebeteilchen **47**, 608.
— Energieübertragung durch kompressible Flüssigkeiten **50**, 266.
Kœnigsberger, J. Zu der Polemik von Herrn St. Rybár **47**, 304.
Kolhörster, Werner. Registrierapparate für Fadenelektrometer **47**, 449.
— Beobachtung der durchdringenden Strahlung während der Sonnenfinsternis vom 29. Juni 1927 in Berlin **48**, 95.
Kondoguri, W. Einfluß des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten **47**, 589.
Kondratjew, V. Über den Mechanismus einiger chemischen Leuchtreaktionen. II. **48**, 310.
— Zur Frage der Homöopolarität der Halogenwasserstoffe **48**, 583.
— und Leipunsky, A. Rekombinationsleuchten der Halogene **50**, 366.
Kopfermann, Hans und Ladenburg, Rudolf. Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. II. Teil. Anomale Dispersion in angeregtem Neon **48**, 26.
— — Dasselbe. III. Teil. Übergangswahrscheinlichkeit und Dichte angeregter Atome im Neon; statistisches Gleichgewicht in der positiven Säule **48**, 51.
Kosirev, N. s. Ambarzumian, V. **47**, 602.
Kramers, H. A. s. Kronig, R. de L. **48**, 174.
Kretschmann, Erich. Eine Bemerkung zu Herrn A. Sommerfelds Arbeit: „Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik“ **48**, 739.
Kreutzer, Carl. Beiträge zu den Systemen Eisen-Silicium, Eisen-Chrom, Eisen-Phosphor **48**, 556.

Kronig, R. de L. Zur Deutung der Bandenspektren. I. **46**, 814; II. **50**, 347.
— Zur Theorie des Kerr- und Faradayeffekts in Gasen. II. Quadratische Effekte **47**, 702.
— und Kramers, H. A. Zur Theorie der Absorption und Dispersion in den Röntgenstrahlen **48**, 174.
Kussmann, A. und Scharnow, B. Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen **47**, 770.
Kussmann, Herbert Wilh. Über die Verbreiterung der HCl-Rotationslinien durch Fremdgase **48**, 831.
Ladenburg, R. Über die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene **46**, 168.
— Untersuchungen über die anomale Dispersion angeregter Gase. I. Teil. Zur Prüfung der quantentheoretischen Dispersionsformel **48**, 15.
— s. Carst, Agathe **48**, 192.
— s. Kopfermann, Hans **48**, 26, 51.
Landau, L. s. Iwanenko, D. **48**, 340.
Landé, A. Zu Diracs Theorie des Kreiselelektrons **48**, 601.
Landsberg, Gr. Zur Methode der photographischen Photometrie **46**, 106.
— Bemerkungen zur Arbeit von Cabannes „La répartition de l'énergie sur les ondes élastiques thermiques au sein d'un fluide et la diffusion de la lumière par les liquides" **46**, 604.
— und Mandelstam, L. Über die Lichtzerstreuung in Kristallen **50**, 769.
Langmuir, Irving. Über elektrische Entladungen in Gasen bei niedrigen Drucken **46**, 271.
Laporte, Otto. Zur Interpretation des Paramagnetismus der Eisengruppe **47**, 761.
Lasareff, P. Über die Beziehung zwischen Empfindlichkeit des Auges bei der Wirkung schwelliger Reize und der Sehschärfe **48**, 437.
— Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alters auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges **50**, 756.
Lau, Ernst. Die rote Wasserstofflinie in der positiven Lichtsäule **48**, 824.
Leipunsky, A. s. Kondratjew, V. **50**, 366.
Leiss, Carl. Neues Spektrometer bzw. Monochromator mit Linsen oder Spiegeln, zum Gebrauch mit einem Prisma und mit zwei Prismen aus Glas, Quarz, Steinsalz usw. **47**, 137.
— Neuer geradsichtiger Spektralapparat und Monochromator mit zwei Prismen und konstanter Ablenkung **47**, 143.
— s. Perucca, E. **49**, 604.
Leontowitsch, M. Über Lichtzerstreuung an schwach matten Oberflächen **46**, 739.
— Bemerkung über die molekulare Lichtzerstreuung an einer Quecksilberoberfläche **47**, 299.
— Zur Theorie der löschenden Stöße zwischen den gelösten Molekülen in zähen Flüssigkeiten **50**, 58.
— s. Mandelstam, L. **47**, 131.
Leroux, J. A. A. und Raub, E. Untersuchung über das Verhalten von echten und gezüchteten Perlen gegenüber ultraviolettem Licht **48**, 722.
Leu, Alfred. Untersuchungen an Wismut nach der magnetischen Molekularstrahlmethode **49**, 498.
Lewschin, W. L. s. Wawilow, S. J. **48**, 397.
Lindberg, Ernst. Röntgenspektroskopische Messungen der *M*-Serie der Elemente Uran bis Gadolinium **50**, 82.
Lochte-Holtgreven, W. Über das Intensitätsverhältnis der *D*-Linien **47**, 362.
Löhle, Fritz. Vergrößerung und Nachtsicht **48**, 80.
London, F. Zur Quantentheorie der homöopolaren Valenzzahlen **46**, 455.
— Zur Quantenmechanik der homöopolaren Valenzchemie **50**, 24.
Lorenz, H. Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden in Alkali-Halogenid-Phosphoren **46**, 558.
Lueg, P. s. Dreisch, Th. **49**, 380.
Lukirsky, P. und Prileżaev, S. Über den normalen Photoeffekt **49**, 236.
Majewska, Maria. Über das Abklingen des Luftnachleuchtens **50**, 372.

Majewska, Maria und Bernhardt, Witold. Über den Einfluß der Wände auf das Luftnachleuchten **48**, 137.
Malinowski, A. E. Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen **47**, 859.
Mandel, Heinrich. Zur Herleitung der Feldgleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie. Beiträge zur zweiten Mitteilung. **49**, 697.
Mandelstam, L. s. Landsberg, Gr. **50**, 769.
— und Leontowitsch, M. Zur Theorie der Schrödingerschen Gleichung **47**, 131.
Maneff, G. Die Gravitation und die speziellen Gravitationsfelder der Relativitätstheorie **48**, 141.
March, A. Die Wirkung kleinster Strahlungsenergien auf Silberbromid. Ein Beitrag zur Frage: Wellen- oder Korpuskulartheorie des Lichtes? **46**, 759.
Mark, H. und Weissenberg, K. Pyro- und Piezoelektrizität beim Pentaerythrit **47**, 301.
Masima, M. und Sachs, G. Mechanische Eigenschaften von Messingkristallen **50**, 161.
Matossi, Frank. Absorption linear polarisierter ultraroter Strahlung im Kalkspat ($2\,\mu - 16\,\mu$) **48**, 616.
Mazumder, K. C. Das K-Serienspektrum des Wolframs **46**, 449.
Meitner, Lise. Das γ-Strahlenspektrum des Protactiniums und die Energie der γ-Strahlen bei α- und β-Strahlenumwandlungen **50**, 15.
Michel, G. Erwiderung auf die Notiz über die Austrittsarbeit der Glühelektronen von Herrn A. Smekal **46**, 453.
Milne, E. A. Bemerkungen über die Chromosphärentheorie von A. Unsöld **47**, 745.
Mirolubow, N. s. Frenkel, J. **49**, 885.
Mitchell, Allan C. G. Über die Richtungsverteilung der Relativgeschwindigkeit der Zerfallsprodukte bei optischer Dissoziation von Jodnatrium **49**, 228.
— Entropie des Elektronengases auf Grund der Fermischen Statistik **50**, 570.
Möglich, Friedrich. Zur Quantentheorie des rotierenden Elektrons **48**, 852.
Mönch, Günther. Messungen von Kontaktpotentialen zwischen Metallen im Vakuum **47**, 522.
Mrozowski, S. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes **50**, 657.
Müller, Carl. Über die Realisierung einer rationellen Lichteinheit mit Hilfe absoluter Messung der Gesamtstrahlung **47**, 751.
Müller, Walther. Die Rolle des positiven Ions bei der selbsttätigen Entladung in Luft **48**, 624.
Münster, Cl. s. Szivessy, G. **47**, 357.
Myssowsky, L. und Tuwim, L. Absorption in Blei, sekundäre Strahlen und Wellenlänge der Höhenstrahlung **50**, 273.
Neumann, J. v. Einige Bemerkungen zur Diracschen Theorie des relativistischen Drehelektrons **48**, 868.
— und Wigner, E. Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons **47**, 203.
— — Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. Zweiter Teil. **49**, 73.
Niewodniczański, Henryk. Zur Kenntnis der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes **49**, 59.
Nishina, Y. s. Aoyama, S. **46**, 150.
Nordheim, Lothar. Zur Theorie der thermischen Emission und der Reflexion von Elektronen an Metallen **46**, 833.
Oldenberg, O. Über Fluoreszenz von Quecksilber-Edelgas-Banden **47**, 184.
— Über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Gaszusatz **49**, 609. Berichtigung **50**, 580.
Ornstein, L. S. s. Snoek jun., J. L. **50**, 600.
— und Wijk, W. R. van. Untersuchungen über das negative Stickstoffbandenspektrum **49**, 315.
—, Zernike, F. und Snoek jun., J. L. Die Dublettkomponenten von H_α in

Absorption **47**, 627. Berichtigung **48**, 750.

Orthmann, W. u. Pringsheim, Peter. Über die Verbreiterung u. Schwächung der Hg-Resonanzlinie bei Erhöhung des Quecksilberdampfdrucks **46**, 160.

Ossenbrüggen, W. Termdarstellung der Bandenspektren des neutralen Sauerstoffmoleküls **49**, 167.

Ottmer, Rudolf. Zur Kenntnis der Absorptionsspektra lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide **46**, 798.

Otto, J. s. Henning, F. **49**, 742.

Pauli jun., W. s. Jordan, P. **47**, 151.

Penning, F. M. Über den Einfluß sehr geringer Beimischungen auf die Zündspannung der Edelgase **46**, 335.

Perepelkin, E. J. Die relative Intensität der Spektrallinien H_α(H) und D_3(He) in verschiedenen Höhen der Protuberanzen **49**, 295.

Perlitz, Harald. Zur Frage der Struktur von Tl-α und Tl-β **50**, 433.

Perschke, W. Zur Frage nach dem Ursprung der durchdringenden Strahlung **49**, 740.

Perucca, E. Weitere Untersuchungen über Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. **46**, 747.

— und Leiss, Carl. Neue Konstruktion des Peruccaschen Elektrometers **49**, 604.

Pettersson, Hans. Die Sichtbarmachung der H-Strahlen **48**, 795.

— Der Heliumkern als Baustein anderer Atomkerne **48**, 799.

Pfeiffer, A. s. Ebert, H. **46**, 420.

Pforte, W. S. Über die Vergrößerung des Sättigungsstromes von Glühkathoden durch starke elektrische Felder **49**, 46.

Pieńkowski, S. Über das Anklingen der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie 2536 Å **50**, 787.

Pines, B. s. Horowitz, G. **47**, 904.

Placzek, Georg. Über ponderomotorische Wirkungen des Lichtes auf ungeladene submikroskopische Körper im elektrischen Felde **49**, 601.

Pöschl, Theodor. Versuch einer Erweiterung der Hertzschen Theorie des Stoßes auf plastische Körper **46**, 142.

Pogány, B. und Schmid, R. Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Bandenlinien der dritten positiven Stickstoffgruppe **49**, 162.

Pohl, R. W. s. Hilsch, R. **48**, 384.

Pokrowski, G. I. Über die Abhängigkeit des Trübungsgrades disperser Systeme großer Konzentration vom Brechungsexponenten **46**, 753.

— Über das Reflexionsvermögen von komplexen Systemen **47**, 898.

— Über die optischen Eigenschaften des elektrischen Funkens **48**, 586.

— Zur Frage nach der oberen Grenze für die Masse eines Sterns **49**, 587.

Polanyi, M. s. Beutler, H. **47**, 379.

— und Schay, G. Eine Chemilumineszenz zwischen Alkalimetalldämpfen und Zinnhalogeniden **47**, 814.

Predwoditelew, A. Über die Gesetze der Molekülstöße mit einer Oberfläche, mit welcher das Gas reagiert. I. **46**, 406.

— Das Maxwellsche Relaxationsgesetz und die innere Reibung der Flüssigkeiten **49**, 279. Berichtigung S. 893.

Press, A. Der zur van der Waals-Clausiusschen Gleichung führende notwendige integrierende Faktor der Thermodynamik als Funktion zweier Variabler **49**, 306.

Prileżaev, S. s. Lukirsky, P. **49**, 236.

Pringsheim, Peter s. Orthmann, W. **46**, 160.

— und Rosen, B. Über die Bandensysteme im Spektrum des J_2-Dampfes **50**, 1.

— — Über den Ramaneffekt **50**, 741.

— und Terenin, A. Über die Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes **47**, 330.

Prins, J. A. Über die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen **47**, 479.

Prokofjew, W. Untersuchungen über die anomale Dispersion in Ca-, Sr- und Br-Dampf **50**, 701.

— und Solowiew †, W. N. Die anomale Dispersion in Thalliumdampf **48**, 276.

Puodžiuskynas, Antanas. Über die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums im Hochvakuum und in verschiedenen Gasen **46**, 253.

Rabi, I. I. Das freie Elektron im homogenen Magnetfeld nach der Diracschen Theorie **49**, 507.

Raschevsky, E. v. s. Raschevsky, N. v. **46**, 300.

—, N. v. Zur Theorie der spontanen Teilung von mikroskopischen Tropfen **46**, 568; II. **48**, 513.

— und E. v. Über die Größenverteilung in reversiblen polydispersen Systemen **46**, 300.

Rasetti, F. Eine statistische Berechnung der *M*-Röntgenterme **49**, 546.

Raub, E. s. Leroux, J. A. A. **48**, 722.

Rawlins, F. I. G. Ist das Molekül des gasförmigen Chlorwasserstoffs polar oder nichtpolar? (Eine Erwiderung an V. Kondratjew.) **50**, 440.

Reichenbächer, Ernst. Die Erhaltungssätze in der Weltgeometrie **48**, 440.

— Die fünfdimensionale Relativitätstheorie und das komplexe Linienelement **50**, 425.

Reinkober, O. und Kipcke, H. Über die Änderung der Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur im kurzwelligen Ultrarot bei Fluorit und Quarz **48**, 205.

Reis, A. Erwiderung auf die Bemerkung von E. Friederich zu meiner Mitteilung „Über den Mechanismus der elektrolytischen Stromleitung in Kristallen" **46**, 444.

— Zur elektrolytischen Leitung fester Stoffe. Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn E. Friederich **48**, 446.

Riede, Alfred. Galvanische Leitfähigkeit und Halleffekt dünner Platinschichten **48**, 302.

Riehl, N. Die Brauchbarkeit des Geigerschen Spitzenzählers für β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten und die Zahl der β-Strahlen von RaE und RaD **46**, 478. Berichtigung **47**, 456.

Risse, O. s. Glocker, R. **48**, 845.

Robinson, Nathan. Über Absorptionsversuche in angeregtem Wasserstoff **49**, 137.

Rona, Elisabeth u. Schmidt, Ewald A. W. Die Herstellung von hochkonzentrierten Poloniumpräparaten durch Destillation **48**, 784.

Ronchi, Vasco. Über einen zweifelhaften Punkt der Abbeschen Theorie der optischen Abbildung **46**, 594.

Rosen, B. Über Molekülspektra des Schwefels **48**, 545.

— s. Pringsheim, Peter **50**, 1, 741.

Rosenfeld, L. s. Witmer, E. E. **48**, 530.

— und Witmer, E. E. Über die Hohlraumstrahlung und die Lichtquantenhypothese **47**, 517.

— — Über den Brechungsindex der Elektronenwellen **49**, 534.

Rschevkin, S. N. s. Kasansky, W. S. **47**, 233.

Rüchardt, E. Über die Umladungen von Kanalstrahlen und den Einfluß von nahen Metallwänden hierauf. (Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von J. Koenigsberger.) **48**, 594.

Rump, W. s. Warburg, E. **47**, 305.

Rupp, E. Eine neue Anordnung zum Nachweis der Teilfrequenzen bei Lichtwellen periodisch schwankender Intensität **47**, 72.

Rybár, St. Erwiderung auf die Bemerkung von J. Koenigsberger über Aufhängedrähte **47**, 302.

— Zu der Antwort von Herrn J. Koenigsberger **47**, 304.

Sachs, G. s. Karnop, R. **49**, 480.

— s. Masima, M. **50**, 161.

Salis, G v. Beitrag zum Intensitätsverlauf der Höhenstrahlung. Beobachtungen im Jungfraugebiet 1927 **50**, 793.

Sambursky, S. Eine neue Gesetzmäßigkeit in den Intensitätsverhältnissen der Hauptseriendubletts der Alkalien **49**, 731.

Samuel, R. Unpolare Bindung und Atomrefraktion. I. **49**, 95.

Schaefer, Clemens u. Bormuth, Carl. Über die kurzwellige ultrarote Absorption künstlichen und natürlichen Sylvins **50**, 363.

Scharf, Karl. Der photoelektrische Effekt an submikroskopischen Teilchen **49**, 827.

Scharnow, B. s. Kussmann, A. **47**, 770.
Schay, G. s. Polanyi, M. **47**, 814.
Scheibe, A. s. Giebe, E. **46**, 607.
Schiller, Hans. Über die Natur der dielektrischen Verluste. (Vorläufige Erwiderung auf die Entgegnung von A. Joffé.) **50**, 577.
Schirmann, M. A. Studien zur Frage nach der Existenz einer Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. I. **46**, 209.
Schleede, A. s. Hettich, A. **46**, 147; **50**, 249.
Schmaeling, Valerian. Berechnung der Energie und Parameter eines Ionengitters vom Korundtyp **47**, 723.
Schmerwitz, Gerhard. Messungen über den Zusammenhang von Kanalstrahlen und Kathodensprung bei Glimmentladung an Oxydkathoden und eine hierbei sich ergebende neue Methode zur Bestimmung der Austrittsarbeit **48**, 259.
Schmid, E. und Wassermann, G. Über die Festigkeit von Tellurkristallen **46**, 653.
— — Über die mechanische Zwillingsbildung von Zinkkristallen **48**, 370.
—, R. Über die Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe **49**, 428.
— s. Pogány B. **49**, 162.
Schmidt, Ewald A. W. s. Rona, Elisabeth **48**, 784.
—, Harry. Über das Auftreten von Eigenschwingungen bei erzwungenen Bewegungen eines linearen harmonischen Oszillators **50**, 153.
—, Richard s. Eggert, J. **48**, 541.
Schnurmann, Robert s. Coehn, Alfred **46**, 354.
Schönrock, Otto. Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene gelöster Substanzen **46**, 314.
Schou, Svend Aage s. Henri, Victor **49**, 774.
Schütz, Wilhelm. Bemerkungen zur Frage der großen Wirkungsquerschnitte bei der Wechselwirkung artgleicher Atome **48**, 67.
Schulwas-Sorokina, R. D. Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante eines Benzol-Toluolgemisches unter Einwirkung kurzer elektrischer Wellen **48**, 426.
Schulze, Alfred. Hat das Aluminium einen Umwandlungspunkt? **49**, 146.
— Die Magnetostriktion. I. **50**, 448.
Schwarcz, Elemér. Bemerkung zu dem Aufsatz von Herrn Stephan Bodócs: Der neue Hyperbelsatz der geometrischen Optik **49**, 464.
Selényi, P. Über die Verwendung der negativen Ladung der Kathodenstrahlen als Schreibmittel im Kathodenoszillographen **47**, 895.
— Über eine einfache und sichere Methode zur Auffindung von Undichtigkeiten in gläsernen Vakuumapparaturen **48**, 733.
Selman, J. s. Katz, J. R. **46**, 392.
Semenoff, N. Die Oxydation des Phosphordampfes bei niedrigen Drucken **46**, 109.
— Zur Theorie des Verbrennungsprozesses **48**, 571.
— s. Frenkel, J. **48**, 216.
Sen, Sureshchandra s. Datta, Snehamoy **50**, 849.
Sexl, Th. Zur Theorie der Adsorption **48**, 607.
— Bemerkung zur Quantelung des harmonischen Oszillators im Magnetfelde **48**, 611.
— Über eine Methode zur direkten experimentellen Bestimmung des magnetischen Momentes eines einzelnen Elektrons **48**, 729.
Siedentopf, H. Über die optische Abbildung von Nicht-Selbstleuchtern **50**, 297.
Siegbahn, Manne. Sekundäre Normale von Röntgenwellenlängen **50**, 443.
Smekal, Adolf. Notiz über die Austrittsarbeit der Glühelektronen **46**, 451.
Snoek jun., J. L. s. Ornstein, L. S. **47**, 627; **48**, 750.
— und Ornstein, L. S. Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie **50**, 600.
Sokoloff, S. J. Schwingungen piezoelektrischer Quarzstäbe, hervorgerufen durch ein ungleichförmig verteiltes Feld **50**, 385.
Solowiew †, W. N. s. Prokofjew, W. K. **48**, 276.

Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. I. Teil. Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge **47**, 1.
— II. Teil. Thermo-elektrische, galvanomagnetische und thermo-magnetische Vorgänge **47**, 43.
Spiwak, G. Über die Zerstreuung der Raumladung in Quecksilberdampf **46**, 725.
Steinke, E. Neue Untersuchungen über die durchdringende Hesssche Strahlung **48**, 647.
Stelling, Otto. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. VII. Allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate. (Zugleich Bemerkungen zu einer Arbeit von Aoyama, Kimura und Nishina.) **50**, 506.
— Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Kalium in verschiedenen Verbindungen **50**, 626.
Stenman, John. Präzisionsmessungen in der K-Serie des Elementes Zinn **48**, 349.
Stöck, Karl. Über das Nachleuchten von Stickstoff und Sauerstoff in Luft **48**, 358.
Strum, L. Massendefekt und charakteristische Kerngrößen **50**, 555.
Strutt, M. J. O. Diracs δ-Funktion in der Theorie der linearen Integralgleichungen **48**, 162.
Stuart, H. A. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für Kohlensäure und Luft **47**, 457; Berichtigung **48**, 448.
— Über den Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase bei verschiedenen Drucken. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Magdalene Forró **48**, 747.
Suga, T. s. Dieke, G. H. **49**, 637.
Stumpen, H. Bestimmung von Schwächungskoeffizienten verschiedener Metalle und organischer Verbindungen im kurzwelligen Röntgengebiet **50**, 215.
Szivessy, G. und Münster, Cl. Über eine Methode zur genauen Bestimmung der Auslöschungsrichtungen einer schwach doppelbrechenden Kristallplatte **47**, 357.
Takamine, T. s. Dieke, G. H. **49**, 637.
Takeuchi, Tokio. Untersuchungen über die Lichtquantentheorie **50**, 697.
Terenin, A. s. Butkow, K. **49**, 865.
— s. Pringsheim, Peter **47**, 330.
Tetrode, H. Der Impuls-Energiesatz in der Diracschen Quantentheorie des Elektrons **49**, 858.
— Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons **50**, 336.
Teves, M. C. Über Druckverbreiterung von Absorptionsbanden **48**, 244.
Thomson, G. P. Über die Streuung von Kanalstrahlen durch Wasserstoff **46**, 93.
Tingwaldt, C. s. Henning, F. **48**, 805.
Trapesnikow, A. Zur Frage nach der Dehydratation des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen **47**, 732.
Trauner, O. Die experimentelle Ermittlung der Beweglichkeit submikroskopischer Silberkugeln im Gase **46**, 237.
Trumpy, B. Die kontinuierliche Absorption im Natriumdampf **47**, 804.
— Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. II. **50**, 228.
Tuwim, L. s. Myssowsky, L. **50**, 273.
Unsöld, Albrecht. Über die Struktur der Fraunhoferschen Linien und die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre **46**, 765.
— Über das Emissionsspektrum des Sonnenrandes **46**, 782.
Ussataja†, N. und Hochberg, B. Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Kristallen **46**, 88.
Vogt, Eckhart. Bemerkung zur Verbreiterung von Spektrallinien durch die Dampfdichte der absorbierenden Atome **50**, 395.
Vrkljan, V. S. Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten **48**, 111.
Wachsmuth, Richard und Auer, Hermann. Mechanische Schwingungen piezoelektrisch angeregter Quarze **47**, 323.

Warburg, E. und Rump, W. Über die Photolyse von Jodwasserstofflösungen in Hexan und in Wasser **47**, 305.
Wassermann, G. s. Schmid, E. **46**, 653; **48**, 370.
Wawilow, S. J. Eine Bemerkung zur Arbeit von E. Rupp **48**, 600.
— Zur Theorie der Löschung der Photolumineszenz in Uranylsalzlösungen **50**, 52.
— und Lewschin, W. L. Studien zur Kenntnis der Natur der Photolumineszenz von Uranylsalzen **48**, 397.
Weaver, Warren. Die Sedimentationszeit kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit **49**, 311.
Wegner, Udo. Bemerkung zu der Arbeit: Über die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts von V. Ambarzumian und N. Kosirev **48**, 748.
— Über die Verteilungsfunktion in Kugelsternhaufen **49**, 386.
Wehnelt, A. Über Reflexionsversuche von Elektronen an Isolatoren und ihre Deutung durch die Theorie der Materiewellen **48**, 165.
Weiler, J. Die magnetooptische Bestimmung der Intensitäten der beiden ersten Glieder der Kaliumhauptserie und der Dampfdrucke des Kaliums **50**, 436.
Weissenberg, K. s. Mark, H. **47**, 301.
Wennerlöf, Ina. Präzisionsmessungen in der *L*-Reihe des neuen Elements 75 Rhenium **47**, 422.
Wertenstein, L. Bemerkungen zu der Arbeit von K. Donat und K. Philipp, Ausbeute beim β-Rückstoß von Thorium B **49**, 463; **50**, 160.
Wetterblad, Torsten. Über die $K\beta_2$-Linie der Elemente K bis Mn **49**, 670.
Weyl, H. Quantenmechanik und Gruppentheorie **46**, 1.
Weyssenhoff, Jan von. Polare und axiale Vektoren in der Physik **48**, 882.
Wigner, E. s. Jordan, P. **47**, 631.
Wigner, E. s. Neumann, J. v. **47**, 203; **49**, 73.
Wijk, W. R. van. Intensitäten im Funkenspektrum des Sauerstoffs **47**, 622.
— s. Ornstein, L. S. **49**, 315.
Wintner, Aurel. Über die Grundlagen des matrizenmechanischen Umdeutungsprinzips und über eine Spektraltheorie der Bohrschen fastperiodischen Funktionen **48**, 149.
— Über das Pseudospektrum der Energiematrix **48**, 731.
— Über den analytischen Apparat der Quantenmechanik **49**, 674.
— Über das Streuungsgesetz des freien Gitters und über die statistische Bedeutung der Schwebungsstellen des Gitterspektrums für die Interferenz der ebenen Eigenwellen **48**, 495. Berichtigung **50**, 295.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Das Modell der dreiatomigen Molekel von H_2O und CO_2 **47**, 567.
— Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder **50**, 644.
Witmer, E. E. s. Rosenfeld, L. **47**, 517; **49**, 534.
— und Rosenfeld, L. Über die Beugung von de Broglieschen Wellen an Kristallgittern **48**, 530.
Wolf, K. L. s. Fuchs, O. **46**, 506, 899.
Wolf, Stefan. Das ultraviolette Spektrum der Radiumemanation **48**, 790.
Wolff, Hans Th. Bemerkung zu der Arbeit von W. A. Sokolow: „Die Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls" **48**, 745.
Würschmidt, J. Die rationellen Tonsysteme im Quinten-Terzengewebe **46**, 526.
Zernike, F. s. Ornstein, L. S. **47**, 627; **48**, 750.
Ziegert, Hans. Die genaue Messung der von einem einzelnen α-Teilchen erzeugten Ionenmengen und der Nachweis neuer Aktivitäten **46**, 668.